UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy,

PAR

M. B.-CZESLAW SILBERZWEIG

INGÉNIEUR-CHIMISTE. I. C. N.

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des éthers méthoxy-benzoyl-acétiques.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 11 Mai 1910 devant la Commission d'examen.

Président : *M. GUNTZ.*

Examinateurs : *MM. GUYOT, WAHL.*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR. 1

1910

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547216_0021

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy,

PAR

M. B.-CZESLAW SILBERZWEIG

INGÉNIEUR-CHIMISTE. I. C. N.

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des éthers méthoxy-benzoyl-acétiques.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 11 Mai 1910 devant la Commission d'examen.

Président : *M. GUNTZ.*

Examinateurs { *MM. GUYOT*
WAHL.

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR. 1

1910

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✲, I ✪.

Doyen honoraire

M. GRANDEAU, C ✲, I ✪, C ❁.

Professeurs honoraires

MM. GRANDEAU, C✲, I ✪, C❁ ; FRIANT, ✲, I ✪ ; HALLER, C ✲, I ✪.
BLONDLOT, O ✲, I ✪ ; CARTAN, I ✪ ; BLAISE, I ✪.

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I ✪.

Professeurs

MM.	LE MONNIER, ✲, I ✪, ❁.	*Botanique.*
	FLOQUET, ✲, I ✪.	*Analyse.*
	THOULET, ✲, I ✪.	*Minéralogie.*
	MOLK, ✲, I ✪	*Mécanique rationelle.*
	CUÉNOT, I ✪, ❁.	*Zoologie.*
	GUNTZ, ✲, I ✪	*Chimie minérale.*
	VOGT, I ✪.	*Mathématiques appliquées.*
	PETIT, ✲, I ✪, ❁.	*Chimie agricole.*
	MULLER, I ✪.	*Chimie physique et électrochimie.*
	NICKLÈS, ✲, I ✪.	*Géologie.*
	MINGUIN, I ✪	*Chimie.*
	GUTTON, I ✪	*Physique.*
	ROTHÉ, A ✪.	*Physique.*

Professeurs adjoints

MM.	GAIN, I ✪.	*Botanique.*
	BOUIN, I ✪, ❁	*Zoologie appliquée.*
	GUYOT, I ✪.	*Chimie tinctoriale.*

Chargés de cours

MM.	WAHL, A ✪.	*Chimie industrielle.*
	BOUTROUX, ...	*Calcul différentiel et intégral.*
	GRIGNARD, I ✪.	*Chimie organique.*

Maîtres de conférences

MM.	MAUDUIT, A ✪.	*Electrotechnique.*
	REBOUL.	*Physique.*

Chargé d'un cours supplémentaire

M.	MARSAL, A ✪.	*Météorologie.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ✪.

A MES PARENTS

ET A MA FEMME

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

Monsieur A. Wahl

Chargé du Cours de Chimie industrielle
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

Hommage de profonde gratitude.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des éthers méthoxy-benzoylacétiques.

INTRODUCTION

Tandis que l'éther benzoylacétique a fait l'objet d'un grand nombre de recherches et peut être rangé parmi les composés organiques dont les réactions sont le mieux connues, ses dérivés de substitution dans le noyau phénylique de la forme

$$X—C^6H^4—CO—CH^2—COOR$$

sont beaucoup moins bien étudiés. Ainsi l'on n'a décrit jusqu'ici que les dérivés suivants :

L'orthonitrobenzoylacétate d'éthyle (1), le p. nitrobenzoylacétate d'éthyle (2), le dinitrobenzoylacétate d'éthyle (3), le p. bromobenzoylacétate d'éthyle obtenu tout récemment (4), l'orthométhoxybenzoylacétate d'éthyle (5) et l'anisoylacétate d'éthyle (6).

Quoique tous ces différents composés aient été plus ou moins bien caractérisés par des dérivés cristallisés, il n'y en a qu'un très petit nombre qui aient pu être obtenus à l'état de pureté parfaite. Si l'on excepte le paranitro et le dinitrobenzoylacétate d'éthyle qui sont des corps cristallisés, tous les autres sont décrits par leurs auteurs comme des huiles plus ou moins colorées indistillables et incristallisables. Un seul d'entre eux semble avoir pu être purifié : c'est l'anisoylacétate d'éthyle ou paramétoxybenzoylacétate d'éthyle, décrit par M. Schoonjans comme un liquide incolore bouillant à

(1) E. R. Needham et W. H. Perkin. *Chem. Soc.*, t. 85, p. 148 (1904).
(2) Perkin et Bellenot. *Chem. Soc.*, t. 49, p. 446 (1886). — Schlotterbeck. *D. Ch. G.*, t. 42, p. 2565 (1909).
(3) Berend et F. Heymann. *J. f. prakt ch.*, t. 69, p. 449 (1904)
(4) Hantzsch et Heilbronn. *D. ch. G.*, t. 43, p. 68 (1910).
(5) Tahara. *D. ch. G.*, t. 25, p. 1907 (1892).
(6) Schoonjans. *Rec. tr. chim. des Pays-Bas*, t. 17, p. 238 (1898).

140-142° sous 10%. Cependant, en y regardant de plus près on est étonné de voir que le dérivé paraméthoxylé supporte la distillation dans le vide, alors que celle-ci décompose son isomère ortho (Tahara). De plus, il semble inadmissible que le point d'ébullition du paraméthoxybenzoylacétate d'éthyle soit inférieur d'environ 10° à celui de l'éther benzoylacétique lui-même, lequel est situé à 150° sous 10% ; on s'attendrait au contraire à ce qu'il lui fut supérieur.

En effet, nous avons préparé de véritable anisoylacétate d'éthyle et avons constaté que son point d'ébullition est effectivement d'environ 30° plus élevé que celui indiqué par M. Schoonjans. Ceci nous porte à croire que le composé de ce chimiste devait être formé en majeure partie par de l'anisate d'éthyle dont il possède précisément le point d'ébullition. Si on ajoute à ces considérations le fait que ni l'éther anisoylacétique ni aucun de ses dérivés n'ont été soumis au contrôle de l'analyse, il en résulte que le travail de M. Schoonjans ne peut plus être regardé comme une autorité.

On en conclut que parmi les éthers méthoxybenzoylacétiques on peut considérer l'anisoylacétate d'éthyle comme inconnu, quant à l'isomère de M. Tahara sa description pourrait être plus complète, enfin l'isomère méta n'a jamais été décrit.

Ces raisons nous ont engagé à reprendre l'étude de ces éther β cétoniques. Après nous être assurés que les éthers éthyliques sont fortement décomposés lors de la distillation dans le vide, et transformés pour la plus grande partie en les acides déhydracétiques correspondants, nous avons pensé nous adresser aux éthers méthyliques, espérant qu'ils seraient plus stables par suite du léger abaissement apporté dans le point d'ébullition par le remplacement du radical (C^2H^5) par le groupe méthylique. L'expérience nous a montré qu'il en est bien ainsi.

Les éthers β cétoniques non substitués dans le groupe méthylénique peuvent être obtenus par un certain nombre de méthodes générales.

Méthodes générales de préparation des éthers β-cétoniques non substitués ou acylacétiques.

Les méthodes actuellement connues sont rangées dans ce qui va suivre d'après leur ordre chronologique :

1° La condensation d'éthers acétiques avec les éthers d'acides de la série cyclique ou alicyclique, sous l'influence du sodium métallique ou d'éthyle de sodium desséché dans un courant d'hydrogène à 200°.

$$R—COOC^2H^5 + CH^3—COOC^2H^5 + Na = NaOC^2H^5 + R—CO—CH^2—COO—C^2H^5.$$

C'est ce procédé qui a permis à Claisen et Lowmann d'obtenir facilement l'éther benzoylacétique (1).

2° La décompostion des éthers acylacétylacétiques par l'ammoniaque.

$$R—CO—\underset{\displaystyle CO—CH^3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—COOC^2H^5 + NH^3 = CH^3—CO—NH^2 + R—CO—CH^2—COO—C^2H^5.$$

Ces éthers acylacétylacétiques se forment en faisant réagir les chlorures d'acides sur les éthers acétylacétiques sodés.

Lorsque le chlorure d'acide est dérivé d'un acide acyclique, la réaction se complique et fournit deux produits isomères : les éthers c. acylacétylacétiques et les éthers o. acylacétylacétiques

$$\underset{\text{Dérivé C acylé}}{CH^3—CO—\underset{\displaystyle CO—R}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—COO—C^2H^5} \quad \text{et} \quad \underset{\text{Dérivé O acylé}}{CH^3—\underset{\displaystyle O—COR}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH—COO—C^2H^5}$$

correspondant aux deux modifications céto et énoliques de l'éther acétylacétique (2).

---

(1) Claisen et Lowmann. *D. ch. G.*, t. 30, p. 651 (1887). — Farbwerke de Hoeckst. *D. R. P.*, 40.747.

(2) Claisen et Haase. *D. ch. G.*, t. 33, p. 1242 (1900).

Ces méthodes ont été appliquées à la préparation des éthers acylacétiques de la série grasse par MM. Bouveault et Bougert (1), il a également permis d'obtenir l'éther o. nitrobenzoylacétique (2) et l'éther dinitrobenzoylacétique (3).

3° La méthode de M. Blaise (4), qui consiste à faire réagir les dérivés organomagnésiens sur l'éther cyanacétique.

$$N \equiv C-CH^2-COO-C^2H^5 + R\,MgX = N = C(MgX)-CH(R)-COOC^2H^5$$

$$N = C(MgX)-CH(R)-COOC^2H^5 + H^2O =$$

$$MgX(OH) + NH = C(R)-CH^2-COOC^2H^5 \rightarrow R-CO-CH^2-COOC^2H^5$$

M. Blaise a appliqué sa réaction aux éthers halogénés acycliques et a pu préparer ainsi les éthers proponyl et butyrylacétiques.

4° L'hydratation des éthers acétyléniques fournit des éthers β-cétoniqués.

$$R-C \equiv C-COOC^2H^5 + H^2O = R-CO-CH^2-COO-C^2H^5.$$

Cette réaction appliquée pour la première fois par A. v. Baeyer à l'acide phényl propiolique (5) a permis à MM. Perkin et Bellenot (6) de préparer l'acide et l'éther p. nitrobenzoylacétique a partir de l'acide p. nitrophénylpropriolique. Enfin, elle a été généralisée par MM. Moureu et Delange (7) dans la série acyclique jusqu'à l'éther décanoylacétique (c. a. d. ou $R = C^9H^{19}$).

5° M. Marquery (8) a réussi à obtenir des homologues de l'éther benzoylacétique en condensant les hydrocarbures aromatiques avec le chlorure de l'éther malonique acide sous l'influence du chlorure d'aluminium.

---

(1) Bouveault et Bougert. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 17, p. 1041 (1902).
(2) E. R. Needham et W. N. Perkin. *Chem. Soc.*, t. 85, p. 148 (1904).
(3) Berend et F. Heymann. *J. f. prakt ch.*, t. 69, p. 449 (1904).
(4) *C. R.*, v. 132, p. 978 (1901).
(5) A. v. Baeyer. *D. chem. G.*, t. 15, p. 2705 (1882).
(6) Perkin et Bellenot. *Chem. Soc.*, t. 149, p. 446 (1886).
(7) Mouren et Delange. *Bull. Soc. chim.*, t. 29, p. 666 (1903).
(8) Marquery. *Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 549 (1905).

$$C^6H^5 + Cl-CO-CH^2-COOR = HCl + C^6H^5-CO-CH^2-COOR.$$

6° Plus récemment MM. Meyer et Togel (1) ont fait connaître qu'il se forme des éthers β-cétoniques non substitués lorsqu'on traite par le magnésium un mélange d'un chlorure d'acide et d'éther-chloro ou bromoacétique. La réaction peut être exprimée par l'équation.

$$R-COCl + Mg\begin{cases} X \\ CH^2-COO-C^2H^5 \end{cases} = R\begin{cases} Cl \\ CO\,MgX \\ CH^2-COOC^2H^5 \end{cases} \rightarrow$$

$$\rightarrow \quad MgXCl + R-CO-CH^2-COO-C^2H^5$$

7° Enfin il y a déjà longtemps, MM. Cürtus et Buchner (2) ont montré qu'en traitant la benzaldéhyde par l'éther diazoacétique il se forme de l'éther benzoylacétique. Cette réaction vient d'être reprise par M. Schlottenbeck (3) qui l'a appliquée aux aldéhydes aromatiques substitués par des groupements négatifs.

$$C^6H^4\begin{cases} X \\ CHO \end{cases} + \begin{cases} N \\ \| \\ N \end{cases}\!>CH-COO-C^2H^5 = N^2 + C^6H^4\begin{cases} X \\ CO-CH^2-COOC^2H^5 \end{cases}$$

C'est ainsi qu'il a préparé l'éther p. nitrobenzoylacétique identique avec celui de MM. Perkin et Bellenot.

Parmi ces différents procédés nous avons choisi le premier : condensation des éthers méthoxybenzoiques avec les éthers acétiques sous l'influence du sodium, en adoptant le mode opératoire indiqué par M. Wahl dans le cas des éthers benzoylacétiques (4). Il nous a donné des résultats très satisfaisants et nous a permis d'obtenir relativement facilement de grandes quantités d'éthers méthoxybenzoiques dont nous avons étudié quelques dérivés.

Ce travail est divisé en deux parties.

Le premier chapitre de la première partie sera consacré à la préparation des matières premières.

---

(1) Meyer et Togel. *Ann. chem.*, t. 347, p. 71 (1906).
(2) Curtius et Buchner. *D. ch. G.*, t. 18, p. 2371 (1885).
(3) Schlottenbeck. *D. ch. G.*, t. 40, p. 3000 (1908) et t. 42, p. 2565 (1908).
(4) M. A. Wahl. *Bull. Soc. chim.* (4), t. 3. p. 946 (1908).

Le chapitre II traitera de la préparation du para et du méta méthoxybenzoyl-acétate d'éthyle.

On décrit au chapitre III la préparation des trois méthoxybenzoyl-acétates de méthyles.

On trouvera au chapitre IV la description d'un certain nombre de dérivés cristallisés caractérisant ces éthers β-cétoniques.

Dans le chapitre V qui clot la première partie on décrira le dédoublement des éthers β-cétoniques en les méthoxyacétophenons correspondantes.

La deuxième partie est relative à quelques dérivés des méthoxyphénylisoxazolones. Dans le premier chapitre de cette deuxième partie, on décrit les produits de condensation de ces composés avec les aldéhydes aromatiques. Enfin dans le deuxième chapitre on fera connaître quelques colorants indigoïdes se rattachant à ces isoxazolones.

Nous tenons a remercier tout particulièrement notre maître M. A. Wahl qui a inspiré ces recherches, elles ont été exécutées entièrement et avec l'aide de ses conseils bienveillants et éclairés, qu'il veuille bien nous permettre de lui exprimer ici toute notre reconnaissance et tout notre dévouement.

Nous adressons également nos remerciements à nos chers professeurs et maîtres ; ils peuvent être certains d'avoir contribué pour beaucoup, par leur enseignement et leur bienveillance, à nous faire aimer ce pays ou nous avons vécu quelques belles années et où, quoique étranger, nous avons trouvé de fidèles amis.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I.

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES.

Les matières premières dont nous nous sommes servis dans ce travail sont les suivantes.

Para méthoxybenzoate de méthyle et d'éthyle (ou anisate de méthyle et d'éthyle).

L'Ortho méthoxybenzoate de méthyle ou (méthylsalicylate de méthyle) et le méta méthoxybenzoate de méthyle et d'éthyle.

Ethers anisiques . — Ces éthers para méthoxylés ont été préparés facilement par l'éthérification de l'acide anisique qui se trouve dans le commerce à l'état pur et cristallisé. L'acide chauffé à l'ébullition avec de l'alcool et de l'acide sulfurique s'éthérifie assez lentement il faut chauffer pendant 12 à 15 heures. On verse sur la glace mélangée à du $Na^2\ CO^3$ pulvérisé et reprend par l'éther lave à l'eau et distille dans le vide.

Ethers Ortho et méthoxybenzoiques. — Ces éthers ont été préparés jusqu'ici par éthérification des acides méthoxybenzoiques obtenu eux mêmes en traitant les acides correspondants par les iodures alcooliques en présence d'al-

cali. Plus récemment MM. Sacks et Harold (1) ont préparé l'O. méthoxybenzoate de méthyle en traitant directement le salicylate de sodium par le sulfate de méthyle en présence de soude caustique. Dans ces conditions, le sulfate de méthyle éthérifie à la fois la fonction phénolique et la fonction carboxilique. Comme cette dernière peut s'éthérifier facilement dans les conditions ordinaires par l'alcool méthylique et un acide minéral, nous avons pensé qu'il serait plus avantageux de faire l'éthérification en deux phases. C'est-à-dire préparer d'abord les ortho et méta-oxybenzoates de méthyle

$$OH—C^6H^4-COOCH^3$$

et traiter ensuite ces éthers phénoliques par le sulfate de méthyle dans des conditions convenables pour obtenir :

$$CH^3—O—C^6H^4—COOCH^3$$

La première phase s'effectue dans les conditions habituelles de l'éthérification, avec l'alcool méthylique ou éthylique.

Pour méthyler la fonction phénolique sans saponifier l'éther carboxylique nous avons trouvé que la réaction s'effectue dans d'excellentes conditions de la manière suivante.

Préparation de méthylsalicylate de méthyle.

On verse lentement 152 gr. (1 mol.) de salicylate de méthyle dans une solution de méthylate de sodium obtenu en dissolvant 35 gr. de Na (1 at. 1/2) dans 500 cc. d'alcool méthylique sec (distillé sur CaO). Le produit se prend en une masse blanche compacte, on ajoute un peu d'alcool méthylique et on chauffe quelques minutes au bain marie pour détacher la masse des parois et la rendre mobile, puis on refroidit dans la glace et verse lentement en plusieurs fois la quantité de sulfate de méthyle qui correspond à l'excès

(1) Sacks et Harold. *D. ch. G.*. t 40. p. 2718 (1907).

de 50 % méthylate de Na soit 190 gr. de $So^3(OCH^3)^2$. A chaque addition de sulfate, on sort du mélange réfrigérant, on agite et dès que la température tend à s'élever on refroidit à nouveau. On voit alors la masse blanche se dissoudre peu à peu et bientôt il se dépose au fond du ballon des cristaux transparents du méthylsulfate de sodium. Il faut avoir soin d'éviter un chauffement trop considérable dont on est averti par un dégagement gazeux d'oxyde de méthyle, ce qui indique une perte en l'agent d'éthérification d'après la réaction secondaire.

$$SO^2\begin{matrix}OCH^3\\OCH^3\end{matrix} + NaOCH^3 = CH^3—O—CH^3 + SO^2\begin{matrix}ONa\\OCH^3\end{matrix}$$

Après 12 heures, la réaction est terminée, on verse dans l'eau, reprend l'éther et agite avec de la soude caustique étendue (à 5 %) qui dissout l'éther oxybenzoïque non entré en réaction. La solution éthérée est lavée à l'eau, l'éther chassé au bain marie et le résidu distillé dans le vide. On obtient ainsi de 105 gr. à 120 gr. de méthylsalicylate de méthyle bouillant à 129° sous 15 ‰ (137° sous 20 ‰ ou 145° sous 28 ‰).

On prépare de la même manière les méta méthoxybenzoates de méthyle et d'éthyle, mais dans ce cas l'addition de l'éther oxybenzoïque au méthylate de Na, ne produit pas de précipité du sel sodique comme dans le cas précédant, la réaction est alors facilitée.

Dans ces diverses préparations les rendements sont les suivants.

Orthométhoxybenzoate de méthyle	75 %.
Méta méthoxybenzoate de méthyle	73 %.
Méta méthoxybenzoate d'éthyle.....	60 %.
Para méthoxybenzoate de méthyle.....	86 %.
Para méthoxybenzoate d'éthyle.....	70 %.

CHAPITRE II.

PRÉPARATION DES PARA ET MÉTA-MÉTHOXYBENZOYLACÉTATES D'ÉTHYLE.

Ces éthers β-cétoniques ont été préparés par la condensation des éthers méthoxybenzoïques avec l'acétate d'éthyle sous l'influence du sodium métallique. C'est par ce procédé que Claisen et Lowmann ont obtenu l'éther benzoylacétique, que Tahara a préparé l'o. méthoxybenzoylacétate d'éthyle enfin c'est en condensant sous l'influence de Na le p. bromobenzoate d'éthyle avec l'acétate d'éthyle que Hantgsch et Heilbronn viennent tout récemment d'obtenir le p. bromobenzoylacétate d'éthyle.

Primitivement Claisen et Lowmann (1) employaient l'éthylate de Na desséché à 200° dans un courant d'hydrogène, ils signalent dans une annotation, qu'on peut remplacer cet agent de condensation par du sodium métallique. Ce dernier à été utilisé dans la suite par Wislicenius pour préparer les éthers oxalacétique, phtalacétique, etc. Plus récemment, on a remplacé le métal par l'amidure de sodium ($Na\,NH^2$) qui dans certain cas, notamment dans la condensation des cétones avec les éthers sels fournit de meilleurs résultats. L'amidure de sodium ne convient cependant dans le cas de la condensation de l'éther benzoïque et acétique, il se forme de la benzamide (2).

Les conditions dans lesquelles il convient de se placer pour obtenir un rendement maximum dans la condensation

(1) Claisen et Lowmann. *D. ch, G.*, t. 20, p. 651 (1887).
(2) A. Wahl, expériences inédites.

au sodium ont été précisées par M. Wahl (1). Il a montré en effet, que l'éther benzoïque est susceptible de réagir sur le sodium en l'absence d'éther acétique pour donner un produit de condensation d'ou il a pu disoler de la benzoïne. Cette réaction, analogue à celle découverte par MM. Bouveault et Lœquin dans la série aliphatique peut s'expliquer par les équations suivantes :

$$\begin{matrix} C^6H^5—COOC^2H^5 \\ C^6H^5—COOC^2H^5 \end{matrix} + Na^4 = \begin{matrix} C^6H^5—CONa \\ \| \\ C^6H^5—C—ONa \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5—C(OH) \\ \| \\ C^6H^5—C(OH) \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5—CO \\ | \\ C^2H^5—CH^2 \end{matrix}$$

Benzoïne.

Presque simultanément MM. Bischop, Tingle et Gorsline (2) en Amérique observaient la même transformation. Néanmoins, ils n'ont pas réussi à isoler la benzoïne, mais l'ont seulement caractérisée par son dérivé métanitrobenzoylé fondant vers 310°.

Nous avons trouvé que les éthers méthoxybenzoïques réagissent également avec le sodium métallique, déjà à la température ordinaire, et au sein de l'éther anhydre le sodium ne tarde pas à se couvrir d'une croûte brune comme dans le cas de l'éther benzoïque.

On a abandonné dans des flacons bouchés 10 gr. de chaque éther, 30 gr. d'éther anhydre et 2 gr. de Na en lanières. Il ne s'est pas dégagé d'hydrogène et après 3 mois le contenu des flacons qui renfermaient encore un grand excès de Na qu'on a séparé autant que possible, a été décomposé par HCL étendu en présence d'éther. La solution éthérée lavée au Na^2CO^3, puis à l'eau a été distillée dans le vide. On a recueilli la plus grande partie de l'éther méthoxylé dont on était parti, il restait une petite quantité d'une huile jaune d'où on a pas réussi à isoler la méthoxybenzoïne cherchée. M. Wahl a conclu de ses expériences que la réaction de Na sur le mélange des éthers benzoïque et acétique se poursuit simultanément suivant trois directions :

---

(1) A. Wahl. *Bull. Soc. chim.* (4), t. 3, p. 946 (1908).
(2) Bischop, Tingle et Gorsline, *Amer. Chem. Journ.*, t. 40, p. 46 (1908).

1° La réaction du sodium sur l'éther acétique qui fournit de l'éther acétylacétique.

2° Celle du sodium sur l'éther benzoïque qui donne la benzoïne.

3° La réaction sur le mélange des deux éthers qui conduit à l'éther benzoylacétique.

Pour que cette dernière soit prédominante il faudrait théoriquement se placer dans des conditions telles, que l'éther benzoïque ne se trouve pas en contact avec un excès de sodium et que celui-ci ne rencontre pas un excès d'éther acétique. En effet, en se rapprochant de ces conditions le rendement s'élève notablement.

Quoiqu'il ne nous ait pas été possible d'isoler comme on vient de le voir les méthoxybenzoïnes, nous avons cependant reconnu que les éthers méthoxybenzoïques réagissent avec le sodium. Nous avons donc appliqué à la préparation des éthers méthoxybenzoylacétiques, le mode opératoire, préconisé par M. Wahl dans le cas des éthers benzoïlacétiques. Ce mode opératoire qui n'a été publié jusqu'ici que sommairement est le suivant.

Mode opératoire. — Un ballon d'un litre bien sec fermé par un bouchon percé de trous communique d'une part avec un réfrigérant à reflux terminé par un tube à chlorure de calcium, dans l'autre ouverture passe un tube vertical du diamètre d'un tube à essais ordinaire. Ce tube est fermé lui-même par un bouchon qui laisse passer l'extrémité d'une ampoule à brôme assez courte. On place dans le ballon une molécule de l'éther méthoxybenzoïque puis on ajoute un peu de sodium en fil et une petite quantité d'éther acétique bien pur et sec (1). Le ballon est chauffé au bain de $Ca\,Cl^2$ et on a soin de ne rajouter du sodium que lorsque celui qu'on avait mis précèdemment à presque complètement disparu. On continue de cette façon à ajouter alternativement du sodium et de l'éther acétique jusqu'à ce qu'on ait employé 30 gr. de

(1) L'éther acétique du commerce est d'abord lavé à l'eau salée pour dissoudre l'alcool qu'il peut contenir, il est desséché sur $CaCl^2$ en poudre, distillé sur ce sel puis desséché complètement en y ajoutant une petite quantité de P^2O^5 et rectifiant.

Na (soit 1 at. 1/4) et un excès d'éther acétique soit à peu près (1 mol. 1/2). La réaction d'abord rapide se ralentit bientôt, il faut avoir soin d'agiter très fréquemment la masse pour renouveler les surfaces du sodium qui se recouvre d'une croûte jaunâtre, après 2 ou 3 jours les globules de Na ont à peu près entièrement disparu, la réaction est terminée, s'il restait une quantité notable de sodium, on les détruirait par addition d'un peu d'alcool absolu.

Le produit est versé dans l'acide chlorhydrique étendu, l'huile qui se dépose reprise par l'éther, la solution lavée à Na^2CO^3 puis à l'eau est concentrée au bain-marie. Le résidu renferme l'éther β-cétonique mélangé à de l'éther méthoxybenzoique non entré en réaction. Ce dernier peut facilement être séparé par la distillation dans le vide, mais il n'est pas avantageux de pousser celle-ci trop loin, car dans ces conditions l'éther méthoxybenzoylacétique se décompose presque totalement et on ne retrouve plus que l'acide déhydracétique correspondant.

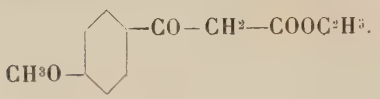
Nous avons alors isolé l'éther β-cétonique par l'intermédiaire de son sel de cuivre. Pour cela, après avoir éliminé la majeure partie du méthoxybenzoate d'éthyle par distillation dans un bon vide jusque 150° sous 10 m/m-12 m/m, on verse le résidu dans un grand flacon, on y ajoute une solution concentrée d'acétate de cuivre et on agite. La formation de sel de cuivre est beaucoup facilitée si on neutralise par une solution concentrée de K^2CO^3, l'acide acétique au fur et à mesure de la mise en liberté ; MM. Wahl et Meyer ont déjà signalé ce fait dans le cas des éthers hexahydrobenzoylacétiques (1). Finalement, on ajoute à ce mélange de l'alcool jusqu'à ce que le liquide soit homogène, le sel de cuivre insoluble dans ces conditions se précipite à l'état cristallisé. Il est essoré, lavé à l'alcool et par décomposition par l'acide chlorhydrique étendu il fournit l'éther β-cétonique cherché.

Nous avons d'abord préparé de cette manière l'anisoyl-acétate d'éthyle.

---

(1) A. Wahl et A. Meyer. *Bull. Soc. chim.* (4), t. 1, p. 873 (1907).

ANISOYLACÉTATE D'ÉTHYLE.



En opérant comme il vient d'être indiqué avec les proportions suivantes :

Anisate d'éthyle.....	180 gr. (1 mol.)
Acétate d'éthyle.....	130 gr. (1 mol. 1/2)
Sodium.....	28-30 gr. (1 at. 1/4)

On obtient environ 82 gr. de sel de cuivre et on régénère 40 gr. d'anisate d'éthyle. Enfin, dans les eaux de lavage alcalines, on retrouve de l'acide anisique qui n'a pas été pesé.

(Rendement : 180 gr. d'anisate d'éthyle doivent donner 252 gr. sel de Cu).

Le sel de cuivre est décomposé par HCl étendu, la solution lavée à l'eau, au carbonate de sodium puis à l'eau, est évaporée et distillée dans le vide. La distillation est accompagnée d'une très notable décomposition indiquée par la baisse du manomètre ; on recueille une petite quantité d'un liquide qui, après rectification, bout entre 180°-190° sous 10-12 %, et qui a été analysé. Il restait dans le ballon un fort résidu jaune qui n'a pas tardé à cristaliser.

Analyse. — 0gr,2034 de substance ont donné 0,1175 de H^2O et 0,4856 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^4$
C %.....	65,11	64,87
H %.....	6,46	6,30

C'est donc bien de l'anisoylacétate d'éthyle. On voit que son point d'ébullition est très différent de celui trouvé par Schoonjans (140° sous 10 %).

L'anisoylacétate d'éthyle est un liquide légèrement ambré, soluble dans les dissolvants organiques, insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle.

Densité à 0°.

Poids du liquide remplaçant le picnomètre à 0° . 1,3829
Poids du même volume d'eau à 0° 1,1759

$D_0^0 = 1,1753.$

M. Schoonjans a donné d_{19}—1,0330.

L'anisoylacétate d'éthyle comme tous les éthers acylacétiques se dissout dans les alcalis caustiques par suite du caractère acide du groupement CH^2, il est insoluble dans les alcalis carbonatés. Les solutions alcooliques donnent avec le perchlorure de fer une coloration violette.

L'anisoylacétate d'éthyle est caractérisé par les dérivés suivants :

Sel de cuivre. — Se forme comme on l'a vu en agitant l'éther β-cétonique avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre et neutralisant l'acide acétique par K^2CO^3 au fur et à mesure de sa mise en liberté. Les cristaux verts essorés sont lavés à l'alcool et recristallisés dans un mélange de chloroforme et d'alcool. Ils fondent à 210°.

Analyse. — Dosage de Cu électrolytique :

1 gr. 5550 de substance ont donné 0 gr. 1972 de Cu.

	Trouvé	Calculé pour $C^{24}H^{26}O^8Cu$
Cu %.....	12,67	12,58

C'est donc le sel normal de cuivre répondant à la formule

$(C^{12}H^{13}O^4)^2Cu.$

Isonitroso-anisoylacétate d'éthyle

$$CH^3O\text{—}C^6H^4\text{—}CO\text{—}C(=N\text{—}OH)\text{—}COO\text{—}C^2H^5$$

(1) (4)

L'anisoylacétate d'éthyle a été nitrosé par le procédé indiqué par Wolff (1), on dissout 10 gr. d'éther β-cétonique dans 30 gr. d'acide acétique; le mélange est placé dans une éprouvette en verre mince fermée par un bouchon percé de trois trous. L'un est traversé par un thermomètre, l'autre par un

(1) Wolff. *Ann. chem.*, t. 325, p. 134 (1902).

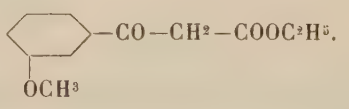
tube effilé plongeant jusqu'au fond et le troisième laisse passer un tube coudé à angle droit en communication avec une trompe. L'éprouvette est placée dans un mélange réfrigérant et par le tube effilé on laisse tomber une solution de 4 gr. de $NaNo^2$ dissous dans 15-20^{cc} d'eau; l'air aspiré en même temps par ce tube produit l'agitation du mélange. On maintient la température vers 5-10° et lorsque tout le nitrite est ajouté, on retire de la glace, laisse revenir à la température ordinaire et verse sur la glace pilée. Le dérivé nitrosé se dépose sous forme d'huile qui cristallise; les cristaux essorés sont purifiés par recristallisation dans un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole. Petits cristaux blancs fondants à 113-114°.

Analyse. — I. 0^{gr},3426 de substance ont dégagé 17^{cc},4 de N mesurés à 16° sous $H_{15} = 738$‰2.

II. — 0^{gr},2154 de substance ont donné 0^{cc},1037 de H^2O et 0^{cc},4521 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{13}O^5N$
C %	57,24	57,37
H %	5,38	5,17
N %	5,69	5,578

Métamétoxybenzoylacétate d'éthyle.



Le mode de préparation est identique à celui de l'éther précédent.

Une opération effectuée avec

90 gr. de métaméthoxybenzoate d'éthyle (1/2 mol).
65 gr. d'acétate d'éthyle (3/4 de mol).
15 gr. de Na.

a fourni 45 gr. de sel de cuivre de l'éther β-cétonique (on a régénéré environ 30 gr. d'éther méta méthoxybenzoïque qui n'a pas réagi).

Le rendement en sel de cuivre est de 36 %, en tenant compte de l'éther régénéré il devient 53 %.

Sel de cuivre. — A été purifié par recristallisation, dans le chloroforme additionné d'alcool méthylique. Il forme des cristaux verts. f. à 168-169.

Analyse. — Dosage électrolytique du cuivre :

I. — 1gr,7896 de substance a donné un dépôt de 0cc,2236 de Cu.

II. — 0gr,2481 de substance ont donné 0cc,1204 de H^2O et 0cc,5169 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{24}H^{26}O^8Cu$
C %.....	56,82	56,96
H %.....	5,43	5,14
Cu %.....	12,50	12,58

Les acides minéraux décomposent le sel de cuivre en mettant l'éther β-cétonique en liberté. Celui-ci constitue un liquide jaunâtre, que la distillation dans le vide décompose comme son isomère précédent. Nous n'avons pas cherché à le purifier, mais nous nous sommes contenté de le caractériser par son dérivé nitrosé.

Isonitrosométaméthoxybenzoylacétate d'éthyle

$$CH^3O-C^6H^4-\underset{(3)}{CO}-C(=N-OH)-COOC^2H^5$$
(1)

S'obtient identiquement comme l'isonitrosoanisoylacétate d'éthyle. Il se dépose du mélange d'éther anhydre et éther de pétrole en cristaux blancs f. à 94°.

Analyse. — I. 0gr,2548 de substance ont donné 0cc,1259 de H^2O et 0cc,5342 de CO^2.

II. 0gr,3193 de substance ont dégagé 16cc,6 de N mesuré à 19° sous $H_{19} = 738^{m}/_{m}1$.

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{13}O^5N$
C %.....	57,18	57,37
H %.....	5,52	5,17
N %.....	5,75	5,57

La notable décomposition que subissent l'anisoylacétate et métaméthoxybensoylacétate d'éthyle, rend très difficile la préparation d'une grande quantité de ces produits à l'état pur. Aussi avons nous dû renoncer à pousser plus avant leur étude.

CHAPITRE III.

PRÉPARATION DES TROIS MÉTHOXYBENZOYLACÉTATES DE MÉTHYLE.

Nous venons de voir à quelle difficulté nous nous sommes heurté dans l'étude des méthoxybenzoylacétates d'éthyle. Nous avons pensé qu'en nous adressant, non plus aux éthers éthyliques mais aux éthers méthyliques, l'abaissement provoqué dans le point d'ébullition par la substitution du radical CH^3 à C^2H^5 permettrait peut-être d'éviter une trop forte décomposition, la distillation et par suite conduirait à la préparation de produit pur.

Nous pouvons dire dès maintenant que cette attente s'est trouvée pleinement réalisée, nous avons pu isoler de cette façon les trois éthers β-cétoniques dans un très grand état de pureté.

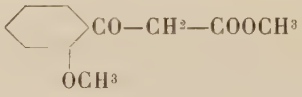
Mode opératoire. — La condensation de l'acétate de méthyle avec les trois méthoxybenzoates de méthyle par le sodium en fil a été effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites dans le cas des éthers éthyliques. Le produit de la réaction est versé dans l'acide chlorhydrique étendu, l'huile rassemblée à l'éther et la solution éthérée débarrassée des produits acides par agitation au carbonate de sodium. Après lavage à l'eau, l'éther est chassé au bain-marie et le résidu est traité différemment suivant le cas.

Nous avons trouvé que dans le cas des éthers méta et para méthoxylés il convient d'opérer comme pour les éthers éthyliques, c'est-à-dire qu'on élimine l'excès des éthers métoxybenzoiques par distillation dans un bon vide en s'arrêtant

lorsque le thermomètre marque 150° sous 10 ‰. Ce qui reste est alors transformé en sel de cuivre comme il a déjà été indiqué.

Dans le cas de l'isomère orthométhoxylé nous avons dû isoler l'éther β-cétonique par un procédé un peu différent que nous allons décrire.

I. — Orthométhoxybenzoylacétate de méthyle



L'huile obtenue par la décomposition du produit de condensation par HCl étendu est lavée au carbonate de sodium puis à l'eau. La méthode au sel de cuivre qui permet comme on l'a vu d'isoler l'éther β-cétonique, ne réussit pas aussi bien dans ce cas. Le sel de cuivre se forme avec plus de difficulté et il a une tendance à rester huileux. Nous avons trouvé préférable d'isoler l'orthométhoxybenzoylacétate de méthyle du mélange dans lequel il se trouve en agitant celui-ci avec de la soude caustique étendue (5 % NaOH) et froide. Cette extraction peut se faire soit sur l'huile brute simplement traitée au carbonate de sodium ou sur le résidu de la distillation dans le vide poussée jusque 150° sous 10 ‰.

La solution alcaline acidifiée par HCl abandonne l'éther β-cétonique sous forme d'huile dense qui est reprise par l'éther, la solution éthérée lavée à l'eau est évaporée et le résidu distillé dans le vide.

Après une première portion qui contient de la méthoxyacétophone, on recueille l'orthométoxybenzoylacétate de méthyle, il reste un léger résidu qui se solidifie par refroidissement et constitue l'acide déhydracétique correspondant.

Rendement. — Une condensation faite avec les proportions suivantes :

166 gr. orthométhoxybenzoate de méthyle (1 mol.),
128 gr. acétate de méthyle sec (1) [2 mol.],
30 gr. sodium (1 at. 1/4),

fournit en moyenne 40 gr. d'orthométhoxybenzoylacétate de méthyle, on régénère environ 50-60 gr. d'orthométhoxybenzoate de méthyle et on recueille 10-15 gr. d'acide déhydracétyne correspondant.

Le rendement en éther β-cétonique est de 20 % de la théorie ; il atteint 30 % si l'on tient compte de l'éther méthoxybenzoïque régénéré.

Propriétés de l'éther β-cétonique. — L'orthométhoxybenzoylacétate de méthyle est un liquide légèrement jaune, bouillant en se décomposant très faiblement à 179°-180° sous 15%.

Analyse. — 0gr,2401 de substance ont donné 0gr,1257 de H^2O et 0gr,5564 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{12}O^4$
C %	63,20	63,46
H %	5,811	5,76

Il est miscible avec les dissolvants organiques, insoluble dans l'eau et plus lourd qu'elle.

Densité

Poids du liquide remplaçant le picnomètre à 0°	1gr,4234
Poids du même volume d'eau à 0°	1gr,1751

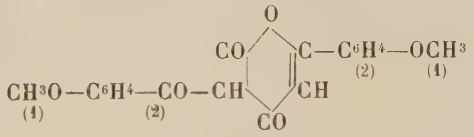
$D^0 = 1,2112$

Poids moléculaires dans la benzine

	I	II
Poids de benzène	22,58	22,58
Poids de substance	0,2146	0,3122
Abaissement observé	0°,245	0°,35
Poids moléculaire trouvé	190	193
Poids moléculaire calculé	208	208

(1) Il est bon d'employer ici un assez grand excès d'acétate de méthyle, vers la fin de l'opération le produit se solidifie ; l'éther acétique est nécessaire pour fluidifier la masse.

Acide orthométhoxybenzoyldéhydracétique
ou **orthométhoxy-phényl 6. O. méthoxybenzoyl 3-α-γ-pyronone**



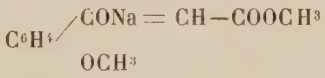
Cet acide, résulte de la condensation de deux molécules d'éther β-cétonique avec élimination de deux molécules d'alcool. Il se forme en petite quantité quand on distille l'ortho méthoxybenzoylacétate de méthyle dans le vide; il s'en forme d'autant moins que le vide est meilleur.

Le résidu de la distillation est dissous dans l'acide acétique bouillant; par refroidissement, l'acide déhydracétique se dépose en cristaux jaunes fondant à 215°.

Analyse. — 0gr,2132 de substance ont donné 0gr,0917 de H^2O et 0gr,5318 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{16}O^6$
C %	68,03	68,18
H %	4,752	4,54

Sel de sodium de l'o. méthoxybenzoylacétate de méthyle



Il se forme lorsqu'on ajoute une solution méthylalcoolique de méthylate de Na à la quantité correspondante d'éther β-cétonique dilué dans l'alcool méthylique. Le précipité essoré, lavé, est recristallisé dans l'alcool méthylique d'où il se dépose en belles aiguilles blanches.

Analyse de Na. — Substance 0gr,2165 Na^2SO^4 — 0gr,0661.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{11}O^4Na$
Na %	9,901	10,00

Sels de cuivre de l'ortho-méthoxybenzoylacétate de méthyle. — L'éther β-cétonique est agité avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre, on neutralise l'acide acétique, qui est mis en liberté en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'une solution concentrée de K^2CO^3. Finalement on ajoute de l'alcool méthylique jusqu'à ce que le liquide soit homogène. Le sel de cuivre se précipite lentement en cristaux verts.

Si l'on essaie de faire cristalliser ce sel dans l'alcool méthylique bouillant, on constate une transformation curieuse. La coloration verte de la solution change peu à peu et devient bleue, en même temps qu'il se dépose des cristaux bleus d'un nouveau sel : en essorant ces cristaux bleus, ce liquide, filtré, abandonne par refroidissement des cristaux verts du sel primitif.

Le sel bleu est dissous dans le chloroforme bouillant qui, par addition d'alcool méthylique, abandonne par refroidissement le sel à l'état pur. Le sel vert forme des aiguilles fondant à 170-172°.

Analyses. — I. 0gr,2065 de substance ont donné 0gr,0335 de CuO.
II. 0gr,1540 de substance ont donné 0gr,0687 de H^2O et 0gr,3106 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{22}H^{22}O^8Cu$
C %	55,01	55,28
H %	4,950	4,606
Cu %	12,96	13,20

Le sel bleu forme des petits cristaux bleu de ciel fondant à 150-152°.

Analyses. — I. 0gr,1874 de substance ont donné 0gr,0485 de CuO.
II. 0gr,2491 de substance ont donné 0gr,1003 de H^2O et 0gr,3444 de CO^2.

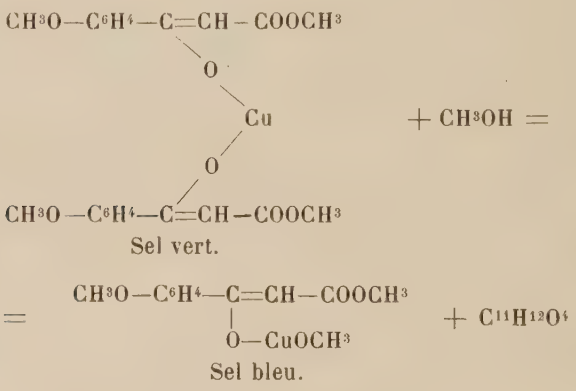
	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^3Cu$
C %	47,33	47,56
H %	4,403	4,296
Cu %	20,69	20,93

On voit que le sel vert possède la composition d'un sel

normal $(C^{11}H^{11}O^4)^2$ Cu tandis que le sel bleu est un sel basique $(C^{11}H^{11}O^4)$ Cu OC^3H.

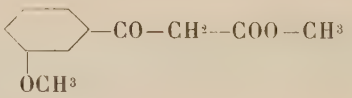
Une réaction tout à fait analogue à déjà été constatée par M. Wislicenus (1) dans le cas des sels de cuivre de l'acétyl et du benzoylacétate d'éthyle. Il a montré que l'alcool méthylique scinde ces sels normaux verts en sels basiques bleus, avec mise en liberté d'une molécule d'éther β-cétonique.

La proportion relative des deux sels en présence, dépend de la quantité du dissolvant. Dans le cas particulier, la formation du sel bleu est représentée par les schémas.



Nous n'avons pas constaté cette réaction chez le sel de cuivre des isomères méta et para méthoxylés.

II. - **Métaméthoxybenzoylacétate de méthyle**



Le traitement du produit de la condensation du métaméthoxybenzoate de méthyle avec l'acétate de méthyle et le sodium est le suivant. Après avoir décomposé par HCL

(1) Wislicenus. *D. chem. G.*, t. 31, p. 3157 (1898).

étendu, et séparé les produits acides par lavage au carbonate de sodium, on distille jusque vers 145-150° sous 10‰ et le résidu est transformé en sel de cuivre comme il est dit plus haut.

Rendement. —Avec les proportions suivantes :

166 gr. métaméthoxybenzoate de méthyle (1 mol).
120 gr. acétate de méthyle (un peu moins de 2 mol).
30 gr. de Na en fil.

On régénère 55 gr. d'éther métaméthoxybenzoïque environ 30 gr. d'acide méthoxybenzoïque, on obtient 75 gr. de sel de cuivre de l'éther β-cétonique. Soit un rendement en sel de cuivre de 31% de la théorie ou de 47% en tenant compte de l'éther méthoxybenzoïque régénéré.

Sel de cuivre. — Le sel de cuivre préparé comme il vient d'être dit, est simplement purifié par lavage à l'alcool méthylique bouillant. Il forme de petits cristaux verts fondant à 172-173°.

Analyse. — 0gr,2354 de substance ont donné 0gr,0384 de CuO.

	Trouvé	Calculé pour $C^{22}H^{22}O^8Cu$
Cu %	13,04	13,20

C'est donc un sel normal.

Par décomposition par HCL étendu il donne le *métaméthoxybenzoylacétate de méthyle*, liquide légèrement ambré bouillant à 177° sous 11‰, sans décomposition sensible, mais en laissant cependant un léger résidu constitué par l'acide déhydracétique correspondant.

Analyse du méthoxybenzoylacétate de méthyle. — 0gr,2460 de substance ont donné 0gr,1360 de H^2O et 0gr,5761 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{12}O^4$
C %	63,85	63,46
H %	6,14	5,76

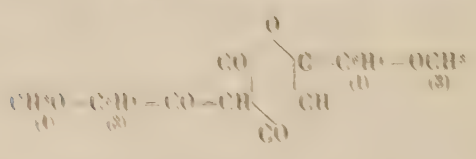
Densité à 0°

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 0° .. 1gr,4248
Poids du même volume d'eau à 0°.... ..... 1gr,1751
Densité à 0° = 1,2120

Poids moléculaires dans la benzine

	I	II
Poids de benzine	23,37	23,37
Poids de substance	0,1690	0,2969
Abaissement observé	0°,19	0°,33
Poids moléculaire trouvé	186	189
Poids moléculaire calculé	208	208

Acide méthaméthoxybenzoyldéhydracétique ou métaméthoxyphényl-6-métaméthoxybenzoyl 3-α, γ. pyronone



S'obtient en faisant cristalliser les résidus de la distillation de l'éther acétonique dans l'acide acétique d'où il se dépose par refroidissement en cristaux jaunes fondant à 185°.

Analyse. 0gr,1170 de substance ont donné 0gr,0502 de H²O et 0gr,2920 de CO².

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{14}O^5$
C %	68,07	68,18
H %	4,801	4,54

III. — Paraméthoxybenzoylacétate de méthyle ou anisoylacétate de méthyle.

L'anisoylacétate de méthyle se prépare comme le précédent. Une opération donne en moyenne les résultats suivants :

165 gr. anisate de méthyle (1 mol.).
180 gr. acétate de méthyle (2 mol.).
30 gr. Na en fil (1 at. 1/4).

Rendement . — On régénère 50 gr. d'acide anisique et environ 65 gr. d'anisate de méthyle, on obtient 75 gr. de sel de cuivre de l'éther β-cétonique. Soit un rendement en sel de cuivre 35% de la théorie ou de 50% en tenant compte de l'éther méthoxybenzoïque régénéré.

Le sel de cuivre. — Forme des cristaux verts f. à 248-250° peu solubles dans l'alcool bouillant et dans le chloroforme, insolubles dans l'éther. Ils ont été analysés après lavage à l'alcool bouillant.

Analyse. — 0gr,2244 de substance ont donné 0cc,8362 de CuO.

	Trouvé	Calculé pour $C^{22}H^{22}O^8Cu$
Cu %	13,1	Cu % 13,20

Décomposés par HCL étendu, ces cristaux fournissent une huile jaunâtre mi abandonnée dans le vide cristallisé. Elle est constituée par l'*anisoylacétate de méthyle*, qui peut être purifié par distillation dans le vide. Il bout à 190°-192° sous 10m/m en se décomposant très légèrement, l'huile qui distille se solidifie par refroidissement en une masse cristalline et il reste un résidu d'acide déhydracétique correspondant.

Analyse de l'éther β-cétonique. — 0gr,2227 ont donné 0cc,1222 de H^2O et 0cc,5168 de CO^2.

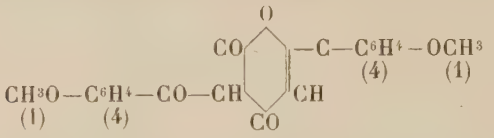
	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{12}O^4$
C %	63,29	63,46
H %	6,09	5,76

Poids moléculaires dans la benzine.

	I	II
Poids de benzine.....	22,015	22,015
Poids de substance.....	0,2894	0,3561
Abaissement observé.....	0°,34	0°,43
Poids moléculaire trouvé	188	184
Poids moléculaire calculé.....	»	208

L'anisoylacétate de méthyle forme des cristaux blanc jaunâtre f. à 27-28°. C'est un des rares éthers β cétoniques cristallisés.

Acide anisoyldéhydracétique
ou paraméthoxyphényl 6-anisoyl 3-α-γ-pyronone.



Recristallisé dans l'acide acétique, il forme des cristaux jaunes f. à 190° déjà décrits par M. Schoonjans. Comme il n'a pas donné l'analyse nous en avons fait une combustion.

Analyse. — 0gr,2431 de substance ont donné 0cc,1059 de H^2O et 0cc,6874 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{16}O^6$
C %	68,14	68,18
H %	4,84	4,54

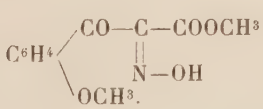
CHAPITRE IV.

DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES DES MÉTHOXYBENZOYLACÉTATES DE MÉTHYLE

Les éthers β-cétoniques précédemment décrits ont été caractérisés par un certain nombre de dérivés cristallisés. Ces dérivés se rapportent à la fonction méthylénique, à la fonction cétonique, soit à toutes les deux à la fois. Nous en avons préparé un plus grand nombre à partir de l'éther anisoylacétique, car cet éther est celui dont la préparation est la plus facile et étant donné que l'acide anisique se trouve dans le commerce.

I. — Dérivés de l'o. méthoxybenzoylacétate de méthyle.

Isonitroso o. méthoxybenzoylacétate de méthyle



S'obtient par la méthode de Wolff, déjà décrite à la page 17.

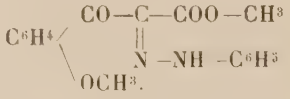
Après recristallisation dans l'éther on obtient des cristaux blancs fondant à 145°-147°.

Analyse. — I. 0gr,1417 de substance ont dégagé 7cc,8 de N mesuré à t° 20° sous $H_{17} = 743^{mm},2$.

II. 0gr.2283 de substance ont donné 0gr,0949 de H^2O et 0gr,4635 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{11}O^5N$
C %	55.37	55,69
H %	4.652	4,642
N %	6.103	5,911

Benzène azo-orthométhoxybenzoylacétate de méthyle

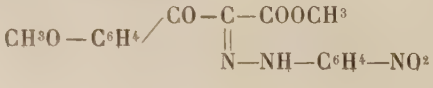


On diazote 4 gr. 7 d'aniline (1/20e de molécule) en les dissolvant dans 15 cc. HCl concentré avec 20 cc. d'eau et en ajoutant à 0° une solution de 4 gr. $NaNO^2$ dans 15-20 cc. d'eau. La solution de chlorure de diazonium est versée lentement dans une solution obtenue en dissolvant 20 gr. d'acétate de sodium dans 40 cc. d'eau, ajoutant 10 gr. (1/20e de molécule) d'éther β-cétonique, puis versant de l'alcool méthylique jusqu'à ce que le liquide soit homogène. La réaction se fait dans la glace ; il se dépose une huile jaune qui ne tarde pas à cristalliser ; les cristaux sont essorés et dissous dans l'alcool, d'où ils se déposent en cristaux orange-jaune fondant à 138°-139°.

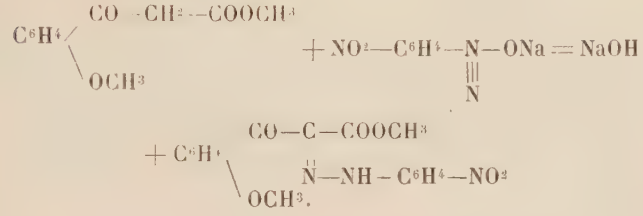
Analyse. — 0gr,1276 de substance ont dégagé 10cc,5 de N mesuré à t° 19° sous $H_{19} = 747^{mm},2$.

	Trouvé		Calculé pour $C^{17}H^{16}O^4N^2$
N %	9,22	N %	8,97

Paranitrobenzène azo-orthométhoxybenzoylacétate de méthyle



Pour obtenir ce composé on fait réagir le sel de Na de la paranitraphénylnitrosamine préparée d'après C. Schraube et C. Schmitt (1) sur l'éther β-cétonique au sein de l'alcool, en ayant soin de neutraliser par de l'acide acétique la soude, mise en liberté après :

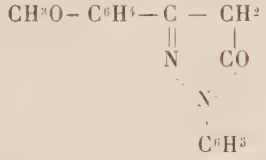


Il forme des cristaux jaunes dans l'alcool fondant à 170°.

Analyse. — 0gr,0843 de substance ont dégagé 9cc de N mesuré à 19° sous $H_{19} = 742$‰,5.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{15}O^6N^3$
N %	11,95	N % 11,76

Orthométhoxyphényl phénylpyrazolone



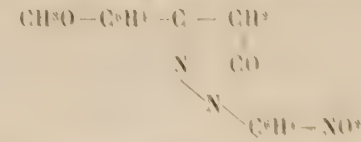
On chauffe au bain-marie 5 gr. d'éther β-cétonique avec 3 gr. de phénylhydrazine dissous dans 10-20 gr. d'alcool et 5 gr. d'acide acétique. Le produit cristallisé est essoré et purifié par recristallisation dans l'alcool. Aiguilles jaunes fondant à 133°-134°. M. Tahara a déjà préparé ce dérivé, mais il indique comme point de fusion 114°.

Analyse. — 0gr,1538 de substance ont dégagé 14cc,3 de N mesuré à 19° sous $H_{16} = 744$‰,3.

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{14}O^2N^2$
N %	10,59	N % 10,52

(1) C. Schraube et C. Schmidt. *D. ch. G.*, t. 27, p. 518 (1894).

Orthométhoxyphényl para nitrophénylpyrazolone



S'obtient comme le précédent en remplaçant la phénylhydrazine par la quantité correspondante de son dérivé para-nitrophénylhydrazine. Par cristallisation dans l'acide acétique on obtient des aiguilles brunes fondant à 217-218°.

Analyse. — 0gr,1464 de substance ont dégagé 17cc,3 de N mesuré à 19° sous $H_{19} = 740^{mm},2$.

	Trouvé		Calculé pour $C^{17}H^{13}O^3N^3$
N %	13,135	N %	13,50

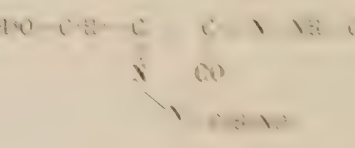
Benzène azo o. méthoxyphényl phénylpyrazolone

Se forme en chauffant 2 gr. de benzène azo o. méthoxy benzoylacétate de méthyle avec 1 gr. de phénylhydrazine dissous dans 10 gr. d'alcool et 3 gr. d'acide acétique. Les cristaux essorés sont recristallisés dans l'alcool, où ils se déposent en cristaux orangés fondant à 139°.

Analyse. — 0gr,1125 de substance ont dégagé 14cc,8 de N mesuré à 18° sous $H_{18} = 750$.

	Trouvé		Calculé pour $C^{23}H^{18}O^2N^4$
N %	14,87	N %	15,18

Benzène azo ortho méthoxyphényl para nitrophénylpyrazolone

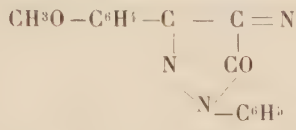


Se prépare comme le précédent. Cristallisé dans la pyridine, il forme des cristaux rouges fondant à 200°,

Analyse. — 0gr,1115 de substance ont dégagé 16cc,4 de N mesuré à 18° sous $H_{18} = 750^{m}_{m},1$.

	Trouvé		Calculé pour $C^{22}H^{17}N^{5}O^{4}$
N %	16,65	N %	16,88

Para nitrobenzène azo ortho méthoxyphényl phénylpyrazolone



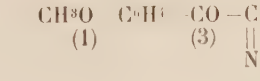
C'est l'isomère du précédent. Il s'obtient en traitant 5 gr. de paranitrobenzène azo ou orthométhoxybenzoylacétate de méthyle par 2 gr. de phénylhydrazine au sein d'alcool, en présence d'acide acétique. Après recristallisation dans l'acide acétique on obtient des cristaux rouges fondant à 267°.

Analyse. — 0gr,0890 de substance ont dégagé 13cc,2 de N mesuré à 18° sous $H_{18} = 745^{m}_{m}$.

	Trouvé		Calculé pour $C^{22}H^{17}N^{5}O^{4}$
N %	16,64	N %	16,88

II. - Dérivés du méta méthoxybenzoylacétate de méthyle.

Isonitroso méta méthoxybenzoylacétate de méthyle.



S'obtient par le procédé de Wolff et forme, après recristallisation dans le mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole, des aiguilles blanches fondant à 115°-116°.

Analyse. — I. $0^{gr},2039$ de substance ont dégagé $11^{cc},2$ de N mesuré à 18^{o} sous $H_{18} = 742^{m}/_{m},6$.

II. $0^{gr},2146$ de substance ont donné $0^{gr},0928$ de H^2O et $0^{gr},4361$ de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{11}O^5N$
C %	55,42	55,69
H %	4,839	4,642
N %	6,15	5,90

Benzène azo méta méthoxybenzoylacétate de méthylo

$$CH^3—O—C^6H^4—CO—C(=N—NH—C^6H^5)—COO—CH^3$$
(1) (3)

Recristallisé dans l'alcool il forme des cristaux jaunes fondant à 72°-73°.

Analyse. — $0^{gr},2017$ de substance ont dégagé $16^{cc},4$ de N mesuré à 19^{o} sous $H_{19} = 745^{m}/_{m},4$.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{16}O^4N^2$
N %	9,08	N % 8,97

Acide benzène azo méta méthoxybenzoylacétique

$$CH^3O—C^6H^4—CO—C(=N—NH—C^6H^5)—COOH$$
(1) (3)

On dissous 5 gr. de ce composé dans 20^{cc} d'alcool et on ajoute de la soude 25% en excès, après quelques heures on neutralise par HCL, il se forme un précipité jaune qui après recristallisation dans l'alcool donne des aiguilles jaunes fondant à 118-120°.

Analyse. — $0^{gr},1449$ de substance ont dégagé $12^{cc},2$ de N mesuré à 20^{o} sous $H_{19} = 748^{m}/_{m},6$.

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{14}O^4N^2$
N %	9,445	N % 9,39

Para nitrobenzène
azo méta méthoxybenzoylacétate de méthyle

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C(=N\text{-}NH\text{-}C^6H^4\text{-}NO^2)\text{-}COOCH^3$$
(1) (3)

S'obtient comme son isomère orthométhoxylé. Par cristallisation dans l'acide acétique, il forme des aiguilles jaunes fondant à 155°-156°.

Analyse. — 0gr,1882 de substance ont dégagé 20cc,6 de N mesuré à 21° sous $H_{19} = 745^{m}/_{m}$,2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{15}O^6N^3$
N %	12,14	N % 11,76

Métaméthoxyphényl-phénylpyrazolone

$$CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}C(=N\text{-}N(C^6H^5)\text{-})\text{-}CH^2\text{-}CO$$
(1) (3)

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{14}O^2N^2$
N %	10,68	N % 10,52

Isonitroso métaméthoxyphényl-phénylpyrazolone

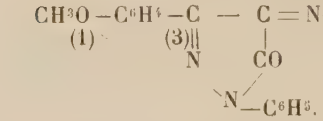
$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}C(=N\text{-}N(C^6H^5)\text{-})\text{-}C(=NOH)\text{-}CO$$
(1) (3)

5 gr. de dérivé nitrosé de l'éther β-cétonique, sont dissous dans 10 gr. d'alcool, on y ajoute 3 gr. de phénylydrazine et 5 gr. d'acide acétique. On chauffe au bain-marie et le nouveau composé se précipite en cristaux rouges qui ont recristallisé dans l'acide acétique. Ils fondent à 157°.

Analyse. — 0gr,1295 de substance ont dégagé 16cc,5 de N mesuré à 20° sous $H_{18} = 749$‰,5.

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{13}O^{3}N^{3}$
N %	14,01	14,28

Benzène azo métaméthoxyphényl-phénylpyrazolone

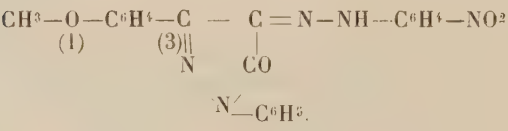


Forme après recristallisation dans l'acide acétique des cristaux rouges fondant à 137°.

Analyse. — 0gr,1045 de substance ont dégagé 13cc,8 de N mesuré à 17° sous $H_{17} = 746$‰,5.

	Trouvé	Calculé pour $C^{22}H^{18}N^{4}O^{2}$
N %	14,94	15,13

Paranitrobenzène azo métaméthoxyphényl-phénylpyrazolone



Recristallisé dans la pyridine, il forme des cristaux rouges fondant à 235°.

Analyse. — 0gr,0897 de substance ont dégagé 13cc,4 de N mesuré à 21° sous $H_{20} = 748$‰,1.

	Trouvé	Calcule pour $C^{22}H^{17}N^{5}O^{4}$
N %	16,66	16,88

III. — Dérivés de l'anisoylacétate de méthyle.

Isonitrosoanisoylacétate de méthyle

$$CH^3O—C^6H^4—CO—C(=N—OH)—COOCH^3$$
(1) (4)

Après recristallisation dans l'alcool méthylique il se forme des cristaux blancs p. d. f. 154°.

Analyse. — I. 0gr,1972 de substance ont dégagé 10cc,8 de N mesuré à 15° sous $H_{17} = 747$mm,7.

II. 0gr,2337 de substance ont donné 0gr,1008 de H^2O et 0gr,4797 de CO_2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{11}O^3N$
C %	55,51	55,69
H %	4,786	4,642
N %	6,28	5,91

Benzène azo anisoylacétate de méthyle

$$CH^3—O—C^6H^4—CO—C(=N—NH—C^6H^5)—COOCH^3$$
(1) (4)

S'obtient comme isomères ortho et méta. Cristallisé dans l'alcool en cristaux oranges f. à 121-122°.

Analyse. — 0gr,1295 de substance ont dégagé 10cc,8 de N mesuré à 20° sous $H_{19} = 745$mm,8.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{16}O^4N^2$
N %	9,28	N % 8,97

Acide libre ou acide benzène azo anisoylacétique

$$CH^3—O—C^6H^4—CO—C(=N—NH—C^6H^5)—COOH$$
(1) (4)

S'obtient en dissolvant le composé précédent dans le soude alcoolique en excès et après un contact de 10 heures environ

neutralisant par HCL étendu. Le précipité jaune est recristallisé dans l'alcool en cristaux jaunes f. à 149-150°.

Analyse. — 0gr,1436 de substance ont dégagé 12cc,2 de N mesuré à 19° sous $H_{19} = 746$ mm,2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{14}O^4N^4$
N %	9,510	9,39

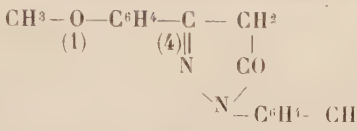
Paranitrobenzène azo anisoylacétate de méthyle

$$CH^3O(1)—C^6H^4—CO—C(4)—COOCH^3$$
$$\quad\quad\quad

Analyse. — 0gr,1182 de substance ont dégagé 11cc,4 de N mesuré à 19° sous $H_{19} = 743^{m}/_{m},3$.

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{14}O^{2}N^{2}$
N %	10,77	10,52

Paraméthoxyphényl-paratolylpyrazolone

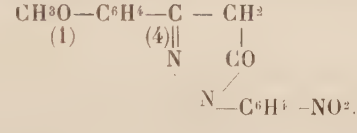


S'obtient comme les autres pyrazolones. Après cristallisation dans l'alcool méthylique, il forme des cristaux jaunes f. à 154°.

Analyse. — 0gr,1293 de substance ont dégagé 12cc de N mesuré à 19° sous $H_{10} = 749,^{m}/_{m}9$.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{16}O^{2}N^{2}$
N %	10,39	10,00

Paraméthoxyphényl-paranitrophénylpyrazolone

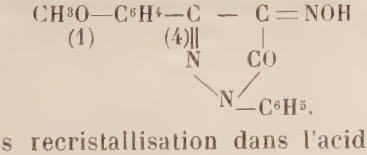


Cristaux bruns dans l'acide acétique fondant à 204-205°.

Analyse. — 0gr,1963 de substance ont dégagé 23cc,1 de N mesuré à 20° sous $H_{15} = 742^{m}/_{m},7$.

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{13}O^{4}N^{3}$
N %	13,11	13,5

Isonitroso para méthoxyphényl-phénylpyrazolone

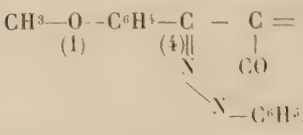


Forme après recristallisation dans l'acide acétique des cristaux rouges f. à 244°.

Analyse. — 0gr,1254 de substance ont dégagé 16cc de N mesuré à 18° sous $H_{16} = 746^{m}/_{m},4$.

	Trouvé		Calculé pour $C^{16}H^{13}O^{3}N^{3}$
N %	14,37	N %	14,23

Benzène azo paraméthoxyphénylphénylpyrazolone

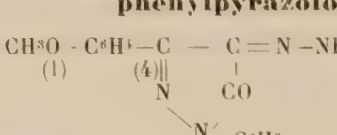


Cristaux rouges fondant à 177°.

Analyse. — 0gr,1245 de substance ont dégagé 16cc,8 de N mesuré à 17° sous $H_{16} = 746^{m}/_{m},3$.

	Trouvé		Calculé pour $C^{22}H^{18}O^{2}N^{4}$
N %	15.27	N %	15,13

Paranitrobenzène azo paraméthoxyphénylphénylpyrazolone



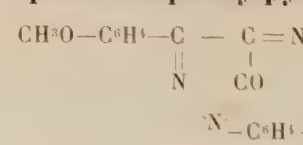
Recristallisé dans l'acide acétique il forme de beaux cristaux violets fondant à 213-214°.

Analyse. — 0gr,1601 de substance ont dégagé 24cc de N mesuré à 19° sous $H_{17} = 743^{m}/_{m},6$.

	Trouvé		Calculé pour $C^{22}H^{17}O^{4}N^{5}$
N %	16,77	N %	16.88

L'isomère du précédent :

Benzène azo paraméthoxyphénylparanitrophénylpyrazolone



Forme après recristallisation dans la pyridine des cristaux rouges fondant à 239°.

Analyse. — 0gr,0915 de substance ont dégagé 14cc de N mesuré à 19° sous $H_{17} = 747^{m/m},2$.

	Trouvé		Calculé pour $C^{22}H^{17}O^4N^5$
N %	17.15	N %	16.88

Constitution des dérivés azoïques des éthers β-cétoniques.

Dans ce qui précède nous avons attribué aux combinaisons des diazoïques avec les éthers β-cétoniques une constitution hydrazonique. Nous avons admis implicitement que la copulation est accompagnée d'une transposition moléculaire immédiate, qui s'effectue dans le sens de la flèche.

$$CH^3O-C^6H^4-CO-\underset{\displaystyle N=N-C^6H^5}{\overset{|}{CH}}-COOCH^3 \rightarrow CH^3C^6H^4-CO-\underset{\displaystyle N-NH-C^6H^5}{\overset{|}{C}}-COOCH^3$$

Azoïque vrai. — Phénylhydrazone.

Cette opinion est partagée d'ailleurs par un grand nombre de chimistes. Dans quelques cas bien étudiés, on a pu démontrer en effet que la combinaison d'un sel de diazonium avec un composé méthylénique (I) et la condensation de la phénylhydrazine, avec le composé cétonine renfermant CO à la place CH^2 (II) conduisant à une seule et même substance.

$$\begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}\!\!>\!CH^2 + Cl-N=N-C^6H^5 = \begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}\!\!>\!CH-N=N-C^6H^5 + HCl \quad (I)$$

$$\begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}\!\!>\!CO + H^2N-NH-C^6H^5 = \begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}\!\!>\!C=N-NH-C^6H^5 + H^2O \quad (II)$$

Il a donc dû se produire dans l'une des deux réations, une transformation moléculaire d'un atome d'hydrogène. Cette

transposition s'est-elle effectuée dans le sens de gauche à droite, ou bien dans le sens inverse?.

$$\begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!N\!=\!N\!-\!C^6H^5 \;\rightarrow\; \begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!N\!-\!NH\!-\!C^6H^5$$

Cette question s'est d'ailleurs posée avec la même netteté, dans la détermination de la constitution des azoïques purement aromatiques, et notamment des combinaisons Ortho et para oxy ou amino azoïques. Ainsi on connait des exemples où la copulation d'un sel de diazonium, avec un phénol fournit un composé absolument identique à celui que donne la condensation de la phényldrazine, avec la quinone correspondante. Après de nombreux travaux expérimentaux dont les résultats sont venus confirmer tantôt l'une ou l'autre de ces deux opinions contradictoires, on semble s'être mis d'accord actuellement pour attribuer aux matières colorantes oxyazoïques la constitution de véritables azoïques. Les travaux de Goldschmidt Lœw-Berr, (1) Mac Pherson, (2) Wilstatter et Véraguth, (3) R. Auwers (4) (5) pour ne citer que les plus récents, ont montré en effet que les ortho et les para oxyazoïques ont une constitution semblable, et que selon toute vraisemblance elle n'est pas quinonique.

La question de la constitution des azoïques mixtes, c'est-à-dire ceux résultant de la combinaison des sels de diazonium avec les composés à fonction méthylénique comprise entre des radicaux négatifs n'est pas encore aussi bien résolue.

V. Meyer (6) le premier à constaté que le chlorure de diazobézène se combine à l'éther acétylacétique dissous dans les alcalis, et il considérait le produit de la réaction comme un véritable azoïque. Quelques années plus tard, Japp et Klingemann, (7) montrèrent que la copulation du diazobenzène

(1) Goldschmidt et Lœw-Berr. *D. ch. G.*, t. 38, p. 1098 (1905).
(2) Mac Pherson. *Amer. chem. Journ.*, t. 22, p. 380 (1899).
(3) Wilstæther et Veraguth. *D. ch. G.*, t. 40, p. 1432 (1907).
(4) R. Auwers. *D. ch. G.*, t. 40, p. 2154 (1907). — Auwers et Eisenlohr. *D. ch. G.*, t. 41, p. 415 (1908). — Auwers. *Ann. chem.*, t. 360, p. 11 (1908).
(5) Voir aussi Dimroth et Hartmann. *D. ch. G.*, t. 40, p. 4460 (1907).
(6) V. Meyer. *D. ch. C.*, t. 10, p. 2.075 (1877).
(7) Japp et Klingemann. *D. chem. G.*, t. 20, p. 3284 et 3398 (1887). — *Lieb. Annal.*, t. 247, p. 190 (1888).

avec le méthylacétylacétate d'éthyle se fait avec élimination d'acide acétique en donnant naissance à la phénylhydrazone du pyrivate d'éthyle.

$$H^2O + CH^3-CO-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}-COO-C^2H^5 + ClN^2-C^6H^5$$
$$= HCl + CH^3-COOH + CH^3-\underset{\displaystyle N-NH-C^6H^5}{\underset{\|}{C}}-COOC^2H^5$$

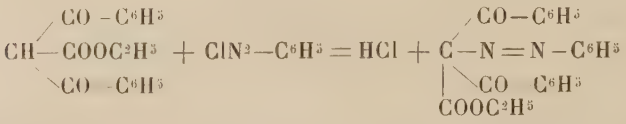
Ce fait conduisit V. Meyer a modifier sa manière de formuler ces combinaisons qu'il considérera dorénavant comme des hydrazones. Depuis ces recherches, les réactions des diazoïques sur les composés méthyléniques ont été étendues par M. Haller, (1) et ses élèves (Brancovici, Faviel) aux éthers cyanacétiques, par MM. Claisen et Baeyer, (2) aux dérivés de l'acétylacétone par M. R. Meyer (3) aux éthers maloniques etc.

Il a été nettement démontré que l'acide benzène azo malonique est identique avec la phénylhydrazone de l'acide mésoxalique (R. Meyer), que le produit de l'action du chlorure de diazobenzène sur l'anthranol est identique à la phénylhydrazone de l'anthraquinon. (Kauffler et Suchannek (4), que le benzène azo acétyl acétate d'éthyle doit être identique avec le phénylhydrazone de l'éther acétylglyoxylique (Bouveault et Wahl (5), enfin, que le benzène azo benzoylacétate d'éthyle est identique avec la phénylhydrazone de l'éther benzoylglyoxylique (A. Wahl (6).

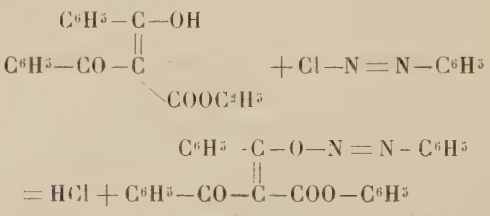
A ces faits qui peuvent être considérés comme des arguments en faveur de la structure hydrazonique on en a opposé un certain nombre d'autres qui militent au contraire en faveur de la constitution azoïque. Entre autres MM, Bülow et Hailer, (7) ont montré que le chlorure de diazonium se

(1) Haller. *C. R.*, t. 106, p. 1171 (1888).
(2) Claisen et Bæyer. *D. ch. G.*, t 21, p. 1697 (1888).
(3) R. Meyer. *D. ch. G.*, t. 24, p. 1241 (1891).
(4) Kaufler et Suchannek. *D. chem. G.*, t. 40, p 518 (1907).
(5) Bouveault et Wahl. *C. R.*, t. 139, p. 134 (1904) et Wahl. [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 495 (1905).
(6) A. Wahl. *Bull. Soc. chim.* (4), t. 1, p. 797 (1907).
(7) Bülow et Haller. *D. chem. G.*, t. 35, p. 913 (1902).

combine avec l'éther dibenzoylacétique et avec l'éther para nitrobenzoyl benzoylacétique sans qu'il y ait élimination d'un groupement benzoylé, la constitution du produit ne peut être que celle d'un azoïque vrai.



Ces deux cas formaient une exception car tous les autres éthers diacylacétiques se combinent aux azoïques avec élimination d'un des groupes acylés ce qui semble montrer que l'azote est liée au carbone par deux valences. Mais MM. Dimroth et Hartmann, (1) ont donné récemment explication de cette anomalie en montrant que les composés de MM. Bülow et Hailer, ne sont pas des *C.* azoïques, mais des *O.* azoïques dans lesquels le groupement azoïque est lié non plus au carbone mais à l'oxygène. Ces produits se rattachent à la forme énolique de l'éther dicétonique.



Ils ont conclu de leurs recherches, que dans le cas des azoïques mixtes, la forme à l'état final stable est la forme hydrazonique.

Ces conclusions s'accordent avec l'opinion exprimée par M. A. Wahl d'après laquelle en particulier les azoïques dérivés de l'éther benzoylacétique seraient des hydrazones.

Dans le cas des éthers méthoxybenzoylacétiques nous n'avons pas pu apporter la preuve directe de l'identité de

(1) Dimroth et Hartmann. *D. chem. G.*, t. 41, p. 4012 (1908).

leurs dérivés azoïques avec les phénylhydrazones des éthers méthoxybenzoylglyoxyliques, car ceux-ci sont encore inconnus.

$$CH^3O-C^6H^4-CO-CO-COOR.$$

Nous avons néanmoins cherché à apporter une contribution à la solution du problème, en essayant de préparer les dérivés acétyles de ces azoïques mixtes et d'en établir la constitution.

Acétylation du benzène-azo-anisoylacétate de méthyle

Les essais sommaires que nous avons faits en vue d'acétyler les azoïques des éthers ortho et méta méthoxylés, n'ayant pas donné le résultat cherché, nous avons porté tous nos efforts sur l'anisoylacétate de méthyle, qui est celui des trois éthers β-cétoniques qui est le plus facile à préparer.

L'acétylation se fait par le procédé indiqué par MM. Bülow et Hailer, (1) on dissout à chaud 2 gr. de benzène azo anisoylacétate de méthyle dans 6 gr. d'anhydride acétique, on ajoute 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique concentré dans le liquide qui devient rouge foncé, on chauffe au bain-marie pendant quelques minutes, jusqu'à ce que la liqueur devienne plus pâle. On verse dans l'eau froide et au bout de quelques temps l'huile jaune qui s'est déposée se transforme en cristaux blancs légèrement jaunâtres. Après cristallisation dans l'alcool on obtient des aiguilles blanches fondant à 116°.

Analyse. — I. $0^{gr},1652$ de substance ont dégagé 12^{cc} de N mesuré à 18° sous $H_{14} = 742^{mm},5$:

II. $0^{gr},2606$ ont donné $0^{gr},1200$ de H^2O et $0^{gr},6160$ de CO^2.

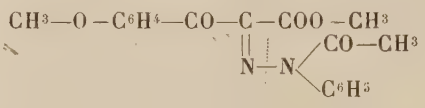
	Trouvé		Calculé pour $C^{19}H^{18}O^5N^2$
C %	64,46	C %	64,41
H %	5,15	H %	5,085
N %	8,12	N %	7,910

(1) Bülow et Hailer. *D. ch. G.*, t. 35, p. 945 (1902).

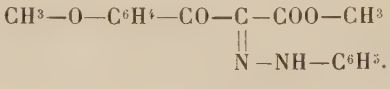
Réduction. — Ce composé à été réduit de la manière suivante. On dissout 2 gr. du dérivé acétylé dans 25 gr. d'alcool, on chauffe à 50° C. on ajoute 5 gr. de Zn en poudre et on verse avec précaution et par petites portions de l'acide sulfurique à 20% de manière à ne pas dépasser 50°C.

Après une 1/2 heure on filtre, la solution filtrée est additionnée d'eau, ce qui produit un léger trouble qu'on laisse rassembler, on filtre à nouveau et agite avec de l'éther 3 ou 4 fois. La solution éthérée est évaporée et le résidu cristallin est recristallisé dans l'eau. Il présente tous les caractères de l'acétanilide dont il a le point de fusion 114°-115°.

La formation d'acétanilide parait indiquer que le dérivé acétylé possédait la formule d'une acéthylhydrazone.



Dans laquelle le groupement acétylé était lié à l'azote; par suite le composé primitif devait être une hydrazone.



CHAPITRE V.

DÉDOUBLEMENT DES ÉTHERS β-CÉTONIQUES EN LES CÉTONES CORRESPONDANTES.

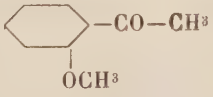
Les éthers méthoxybenzoylacétiques, comme tous les éthers β-cétoniques sont susceptibles de se dédoubler sous l'influence des acides étendus à l'ébullition pour donner les cétones correspondantes avec perte d'alcool et d'acide carbonique.

$$CH^3O-C^6H^4-CO-CH^2-COOCH^3 + H^2O$$
$$= CH^3OH + CO^2 + CH^3-O-C^6H^4-CO-CH^3.$$

Toutes les trois méthoxyacétophénones sont déjà connues, nous les avons identifiées par des dérivés caractéristiques.

Mode opératoire. — Le mode opératoire est le suivant : On chauffe au réfrigérant à reflux, 15 gr. de l'éther β-cétonique avec 100 à 200^{cc} d'H^2SO^4 à 20% pendant une dizaine d'heures, l'huile est reprise par l'éther, la solution éthérée est agitée avec la soude étendue à 5% puis à l'eau. L'éther évaporé laisse une huile jaune par la cétone à peu près pure, après distillation dans le vide, on obtient le produit à l'état incolore avec un rendement de 60% de la théorie.

Orthométhoxyacétophénone.



S'obtient avec un rendement de 60% de la théorie sous forme d'un liquide incolore bouillant à 125° sous 16%. Elle

a déjà été obtenue par M. Tahara, (1) à partir de l'o. méthoxybenzoylacétate d'éthyle, il a indiqué le point d'ébullition 240° sous 712%. Plus récemment M. Klages, (2) a obtenu l'o. méthoxyacétophénone par oxydation du carbinol correspondant : le 1 éthylol (1'). 2 méthoxybenzol, il donne comme point d'ébullition 120°-121° sous 13%.

Nous avons identifié cette cétone par les dérivés suivants :

DÉRIVÉS

Phénylhydrazone

$$CH^3—O-C^6H^4—C-CH^3$$
$$\|$$
$$N-NH-C^6H^5.$$

Cette phénylhydrazone a déjà été préparée par Tahara, qui la décrit comme un composé instable f. à 86°, au contraire, d'après Klages, elle constitue des tablettes incolores f. à 114°. Nous avons obtenu ce composé en chauffant au bain-marie 1 gr. de cétone avec 1 gr. de phénylhydrazine en solution alcoolique additionné de 3 gr. d'acide acétique. Lorsque par refroidissement le produit cristallise, on essore les cristaux qui, après recristallisation dans l'alcool, fondent à 114°. Ces cristaux s'altèrent au contact de l'air en brunissant, dans le vide ils sont parfaitement stables.

Analyse. — 0gr,1919 de substance ont dégagé 19cc,8 de N mesuré à 17° sous $H_{19} = 754$%,9.

	Trouvé		Calculé pour $C^{15}H^{16}O^1N^2$
N %.....	11,80	N %.....	11,67

Semicarbazone

$$CH^3—O—C^6H^4—C—CH^3$$
$$\|$$
$$N—NH—CO—NH^2.$$

On dissout 1 gr. 5, de chlorhydrate de semicarbazide et 2 gr. d'acétate de sodium dans 15cc d'eau on y ajoute 2 gr. de

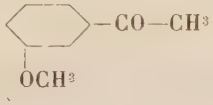
(1) Tahara. *D. chem. G.*, t. 25, p. 1306 (1892).
(2) Klages. *D. chem. G.*, t. 36, p. 3589 (1903).

cétone et de l'alcool en quantité suffisante pour avoir un liquide homogène. En agitant à froid pendant quelques heures, la semicarbazone se dépose en cristaux blancs, qui après cristallisation dans l'alcool, fondent à 182-183°. M. Klages indique 180-182°.

Analyse — 0gr,1249 de substance ont dégagé 23cc,4 de N mesuré à 15° sous $H_{15} = 719$‰,6.

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{13}O^2N^3$
N %	20,68	20,29

Métaméthoxyacétophénone.



Cette cétone, comme la précédente s'obtient avec un rendement de 60% de la théorie. C'est un liquide incolore bouillant à 127-128° sous 16-17‰. Elle a déjà été obtenue par MM. Besthorn, Benzhaf et Jaeglé, (1) par méthylation de l'oxyacétophénone, mais ils n'ont pas donné les constantes. Plus récemment, M. Klages, l'a obtenu en oxydant le carbinol correspondant sous forme d'un liquide incolore bouillant à 121°-122° sous 12‰.

DÉRIVÉ

Semicarbazone.

S'obtient comme la précédente, après cristallisation dans l'alcool sous forme de fines aiguilles fondant à 195-197°. M. Klages indique 182°-183°.

Analyse. — 0gr,1153 de substance ont dégagé 20cc,6 de N mesuré à 16° sous $H_{15} = 738$‰,2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{13}O^2N^3$
N %	20,51	20,29

(1) Berthorn. Benzhaf et Jaeglé. *D, chem. G.*, t. 27, p. 3042 (1894).

Paraméthoxyacétophénone.

Le rendement a encore été 60% de la théorie. On obtient la paraméthoxyacétophénone sous forme d'un liquide incolore bouillant à 138-139° sous 15$^{m}/_{m}$, se solidifiant par refroidissement en une masse cristalline blanche fondant à 36° Elle a déjà été préparée par MM. Gattermann, Ehrhardt et Maisch (1) en condensant le chlorure d'acétyle avec l'anysol sous l'influence de $AlCL^3$ ils la décrivent comme fondant à 38°-39°. La paraméthoxyacétophénone étant caractérisée par son dérivé semicarbazone.

DÉRIVÉ

Semicarbazone.

S'obtient comme ortho et méta, recristallise dans l'alcool, se dépose en cristaux blancs fondant à 197°.

Analyse. —0^{gr},1070 de substance ont dégagé 18^{cc},8 de N mesuré à 15° sous H^{16} = 746$^{m}/_{m}$,9.

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{13}O^2N^3$
N %	20,52	N % 20,29

(1) Gattermann, Ehrhardt et Maisch. *D. chem. G.*, t. 23, p. 1199 (1890).

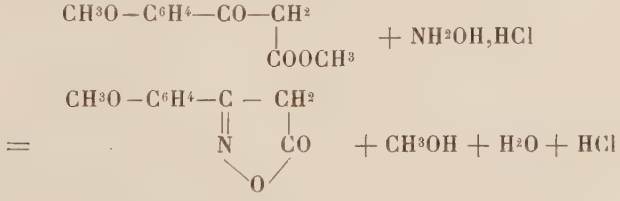
DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I.

DÉRIVÉS DES MÉTHOXYPHÉNYLISOXAZOLONES.

I. — Condensations avec aldéhydes cycliques

Les trois méthoxyphénylisoxasolones ont déjà été décrites par M. A. Wahl (1), qui les a obtenues en faisant réagir, d'après Hantzsch (2), le chlorhydrate d'hydrolamine sur les éthers β-cétoniques en milieu alcoolique.



La constitution des isoxazolones et, en particulier, de la phényl-isoxazolone peut être représentée par deux formules (I) et (II).

(1) A. Wahl. *Ann. de chim. et phys.* (8), t. 17, p. 368 (1909).
(2) Hantzsch. *D. ch. G.*, t. 24, p. 502 (1891).

La première de ces formules, qui renferme la fonction CH^2 de l'éther β-cétonique primitif, a été proposée par Claisen et Zedel (1); plus tard, M. Uhlenhuth (2) a préconisé la deuxième parce que le sel d'argent de la phénylisoxazolone traité par CH^3I fournit un dérivé méthylé à l'azote; en effet, bouilli avec la potasse, il dégage de la méthylamine. Enfin, MM. Moureu et Lazennec (3), s'appuyant sur le fait de la formation de la phénylisoxazolone par l'action de l'hydroxylamine sur l'éther éthoxycinnamique, sont également partisans de la formule (II).

Si ces dernières réactions apportent, en effet, de sérieux arguments en faveur de la formule de constitution (II), on en connaît d'autres dans lesquelles la phénylisoxazolone réagit comme le ferait un composé méthylénique. En effet, MM. Wahl et Meyer (4) ont montré que la phénylisoxazolone se condense avec une étonnante facilité avec les aldéhydes aromatiques et avec la nitrosodiméthylaniline comme le font les composés qui renferment un groupement CH^2 négatif.

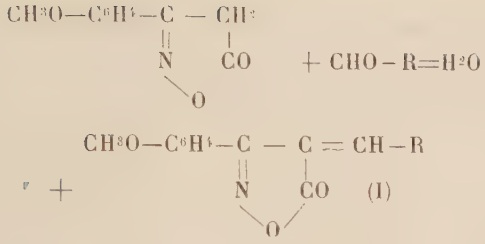
On doit donc en conclure que la phénylisoxazolone est un corps susceptible de réagir sous deux formes tautomères. Ce résultat est d'accord avec les expériences de M. Rabe (5) qui a observé la formation de deux dérivés benzoylés isomères lors de la benzoylation de la phénylisoxazolone.

Les trois méthoxyphénylisoxazolones se comportent vis-à-vis des aldéhydes aromatiques comme le fait la phénylisoxazolone. Nous avons trouvé, en effet, que les aldéhydes se condensent avec une extrême facilité avec ces substances.

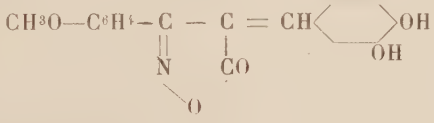
Mode opératoire. — On chauffe en solution alcoolique les deux corps réagissants en proportions moléculaires ; dès les premiers instants, la solution se colore, et, la plupart du temps, le produit de la réaction se dépose à l'état cristallisé. La réaction se fait à peu près quantitativement d'après l'équation.

---

(1) Claisen et Zedel. *D. ch. G.*, t. 24, p. 140 (1891).
(2) Uhlenhuth. *Ann. chem.*, t. 296, p. 37 (1897).
(3) Moureu et Lazennec. *Bull. Soc. chim.* (4), t. 1, p. 1080 (1907).
(4) A. Wahl et A. Meyer. *Bull. Soc. chim.* (4), t. 3, p. 951 (1908).
(5) Rabe. *D. ch. G.*, t. 30, p. 1614 (1897).



Ces composés sont tous colorés comme le sont d'ailleurs les dérivés de la phénylisoxazolone. Le complexe (1) est une molécule chromogène ; si dans le radical R on introduit les fonctions auxochromes (dans le sens de M. Witt) telles que OH, $N(CH^3)^2$, on obtient de véritables matières colorantes. En particulier les dérivés de l'aldéhyde protocatechnique qui renferment deux fonctions OH en ortho.

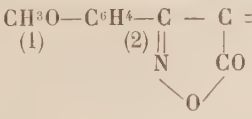


sont des colorants qui teignent sur mordants métalliques.

On peut donc rapprocher les dérivés de la phénylisoxazolone et de méthoxyphénylisoxazolones des indogénides de M. A. v. Baeyer (1) et M. Noelting (2) et des isoindogénides de MM. A. Wahl et Bagard (3).

DÉRIVÉS DE L'ORTHOMÉTHOXYPHÉNYL-ISOXAZOLONE

Benzylidéne-orthométhoxyphényl-isoxazolone



Recristallisé dans l'acide acétique, il forme de beaux cristaux jaunes fondant à 150°.

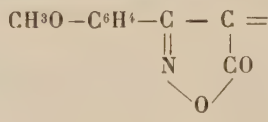
(1) A. v. Baeyer. *D. chem. G.*, t. 16, p. 2196 (1883).
(2) Noelting. *Bull. Soc. chim.* (3), t. 27, p. 835 (1902).
(3) A. Wahl et Bagard. *Bull. Soc. chim.* (4), t. 5, p. 1033 (1909).

Analyse. — I. $0^{gr},3638$ de substance ont dégagé $16^{cc},8$ de N mesuré 18^{o} sous $H_{15} = 735^{m/m},7$.

II. — $0^{gr},2197$ de substance ont donné $0^{gr},0987$ de H^2O et $0^{gr},5876$ de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{13}O^3N^1$
C %.....	72,97	73,12
H %.....	5,027	4,66
N %.....	5,12	5,00

Cinnanylidéne orthométhoxyphényl-isoxazolone



Recristallisé dans l'alcool à chaud, cristaux rouges fondant à 163^{o}.

Analyse. — I. $0^{gr},2970$ de substance ont dégagé 13^{cc} de N mesuré à 14^{o} sous $H_{16} = 731^{m/m},6$.

II. $0^{g},2588$ de substance ont donné $0^{gr},1154$ de H^2O et $0^{gr},7095$ de CO^2.

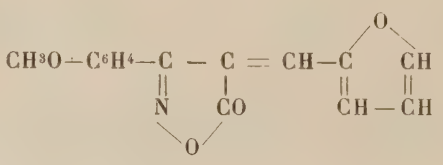
	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{15}O^3N^1$
C %.....	74,75	74,76
H %.....	4,990	4,918
N %.....	4,91	4,59

Furfurylidéne d'orthométhoxyphényl-isoxazolone

Recristallisé dans l'acide acétique, cristaux jaunes fondant à 171-172°.

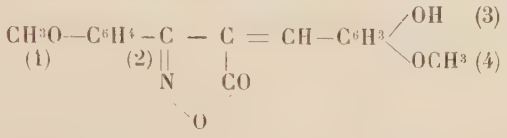
Analyse. — I. $0^{gr},2355$ de substance ont dégagé 11^{cc} de N mesuré à 16^{o} sous $H_{14} = 727^{m/m},5$.

II. $0^{gr},2227$ de substance ont donné $0^{gr},0813$ de H^2O et $0^{gr},5466$ de CO^2.



	Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{11}O^4N^1$
C %	66,94	66,90
H %	4,085	4,09
N %	5,17	5,20

Vanillydéne orthométhoxyphényl-isoxazolone



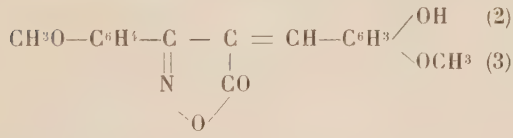
Recristallisé dans l'alcool à chaud, fondant à 168°.

Analyse. — I. 0gr,3772 de substance ont dégagé 16cc,2 de N mesuré à 14° sous $H_9 = 725^m/_m,2$.

II. 0gr,2417 de substance ont donné 0gr,1046 de H^2O et 0gr,5856 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{15}O^5N^1$
C %	66,08	66,46
H %	4,84	4,61
N %	4,78	4,30

1. Oxy 2 méthoxybenzylidéne d'orthométhoxyphénylisoxazolone



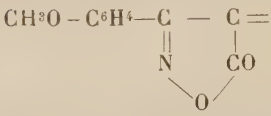
Isomère du précédent, recristallisé dans l'acide acétique p. d. f. 195°.

Analyse. — I. 0gr,3526 de substance ont dégagé 14cc,5 de N mesuré à 16° sous $H_{18} = 738^m/_m,4$.

II. 0gr,2558 de substance ont donné 0gr,1041 de H^2O et 0gr,6228 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{15}O^5N$
C %	66,40	66,46
H %	4,554	4,61
N %	4,621	4,30

Paraoxybenzylidène orthométhoxyphénylisoxazolone



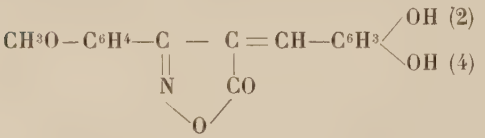
Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 218°.

Analyse. — I. 0gr,3860 de substance ont dégagé 16cc,6 de N mesuré à 14° sous $H_{15} = 749^{m}_{m},5$.

II. — 0gr,2575 ont donné 0gr,1027 de H^2O et 0gr,6514 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{13}O^4N^1$
C %	69,00	69 16
H %	4,464	4,407
N %	4,954	4,74

Dioxy 2. 4. benzylidène orthométhoxyphénylisoxazolone



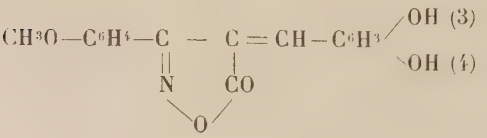
Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 235°.

Analyse. — I. 0gr,3712 de substance ont dégagé 15cc,6 de N mesuré à 14° sous $H_{11} = 724^{m}_{m},4$.

II. 0gr,2640 de substance ont donné 0gr,0994 de H^2O et 0gr,6318 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{13}O^5N^1$
C %	65,27	65,59
H %	4,21	4,180
N %	4,683	4,500

Dioxy 3. 4. benzylidène orthométhoxyphénylisoxazolone

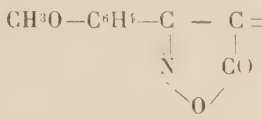


Recristallisé dans l'alcool à chaud, fondant à 209°.

Analyse. — 0gr,3372 de substance ont dégagé 13cc,6 de N mesuré à 14° sous $H_{16} = 731^{m}/_{m}$,6.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{13}O^{5}N^{1}$
N %.....	4,52	4,500

Anisylidène orthométhoxyphénylisoxazolone.



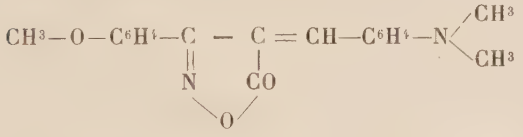
Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 154°.

Analyse. — I. 0gr,3671 de substance ont dégagé 16cc de N mesuré à 14° sous $H_{11} = 724^{m}/_{m}$,4.

II. 0gr,2128 de substance ont donné 0gr,0952 de H^2O et 0gr,5439 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{15}O^{4}N^{1}$
C %.....	69,71	69,90
H %.....	5,004	4,854
N %.....	4,850	4,531

Diméthylaminobenzylidéne orthométhoxyphénylisoxazolone.



Recristallisé dans l'acide acétique, cristaux rouges fondant à 190°.

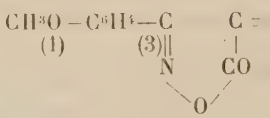
Analyse. — I. 0gr,1851 de substance ont dégagé 14cc,8 de N mesuré à 14° sous $H_9 = 725^{m}/_{m}$.

II. 0gr,2527 de substance ont donné 0gr,1278 de H^2O et 0gr,6567 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{18}O^{3}N^{2}$
C %.....	70,87	70,81
H %.....	5,659	5,590
N %.....	8,91	8,69

DÉRIVÉS DE LA MÉTAMÉTHOXYPHÉNYLISOXAZOLONE

Benzylidène métaméthoxyphénylisoxazolone.



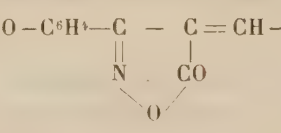
Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 110°.

Analyse. — I. $0^{gr},3344$ de substance ont dégagé $15^{cc},4$ de N mesuré à 16° sous $H_{15} = 729^{m/m},9$

II. $0^{gr},1851$ de substance ont donné $0^{gr},0744$ de H^2O et $0^{gr},4952$ de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{13}O^3N$
C %	72,95	73,12
H %	4,498	4,66
N %	5,11	5,00

Cinnanylidène métaméthoxyphénylisoxazolone.



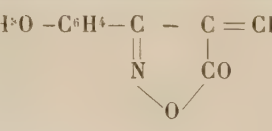
Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 146-147°

Analyse. — I. $0^{gr},2926$ de substance ont dégagé $12^{cc},8$ de N mesuré à 14° sous $H_{17} = 730^{m/m},6$.

II. $0^{gr},1683$ de substance ont donné $0^{gr},0761$ de H^2O et $0^{gr},4629$ de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{15}O^3N^1$
C %	75,01	74,76
H %	5 000	4,918
N %	4,90	4,59

Anisylidène métaméthoxyphénylisoxazolone.



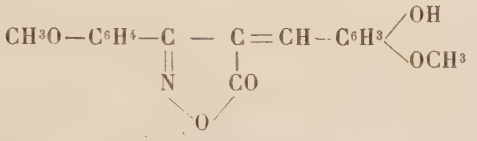
Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 164°.

Analyse. — I. 0gr,3701 de substance ont dégagé 16cc,2 de N mesuré à 14° sous $H_{12} = 730$‰.

II. 0gr,2675 de substance ont donné 0gr,1140 de H^2O et 0gr,6881 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{15}O^4N^1$
C %	70,15	69,90
H %	4,764	4,854
N %	4,98	4,54

Vanillylidéne de métaméthoxyphénylisoxazolone.



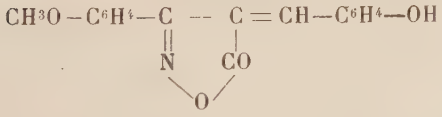
Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 203°.

Analyse. — I. 0gr,2666 de substance ont dégagé 11cc,2 de N mesuré à t° 14 sous $H_{18} = 733$‰,4.

II. 0gr,2093 de substance ont donné 0gr,0849 de H^2O et 0gr,5083 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{15}O^5N^1$
C %	66,25	66,46
H %	4,539	4,61
N %	4,72	4,30

Para oxybenzylidéne métaméthoxyphénylisoxazolone.



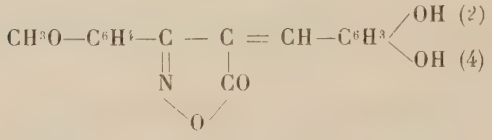
Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 215°.

Analyse. — I. 0gr,3605 de substance ont dégagé 15cc,6 de N mesuré à t° 16 sous $H_{15} = 729$‰.

II. $0^{gr},2516$ de substance ont donné $0^{gr},0933$ de H^2O et $0^{gr},6366$ de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{13}O^4N^1$
C %	69,01	69,16
H %	4,37	4,047
N %	4,80	4,74

Dioxy 2. 4. benzylidène métamétoxyphényl-isoxazolone



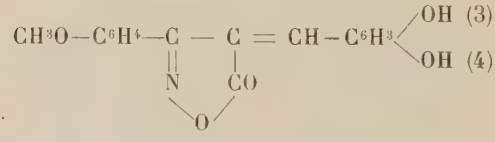
Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 240°.

Analyse. — I. $0^{gr},1752$ de substance ont dégagé $7^{cc},1$ de N mesuré à t° 14 sous $H_{17} = 734^{m}/_{m},7$.

II. $0^{gr},1925$ de substance ont donné $0^{gr},0716$ de H^2O et $0^{gr},4606$ de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{13}O^5N^1$
C %	65,25	65,59
H %	4,162	4,180
N %	4,56	4,50

Dioxy 3. 4. benzylidène métamétoxyphényl-isoxazolone

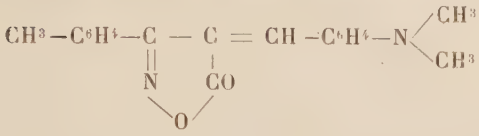


Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 184°.

Analyse. — I. $0^{gr},3028$ de substance ont dégagé $12^{cc},2$ de N mesuré à t° 14 sous $H_{18} = 733^{m}/_{m},4$.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{13}O^5N^1$
N %	4,53	4,50

Diméthyl-amino benzydène métaméthoxyphénylisoxazolone



Recristallisé dans l'acide acétique, cristaux rouges fondant à 140°.

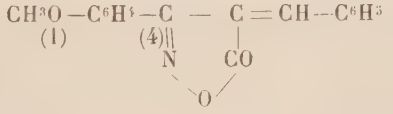
Analyses. — I. 0gr,1874 de substance ont dégagé 15cc de N mesuré à t° 17 sous $H_{17} = 734$‰,7.

II. 0gr,2177 de substance ont donné 0gr,1065 de H^2O et 0gr,5622 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{16}O^2N^2$
C %	70,44	70,81
H %	5,475	5,590
N %	9,01	8,69

DÉRIVÉS DE PARAMÉTHOXYPHÉNYLISOXAZOLONE

Benzylidène paraméthoxyphénylisoxazolone.



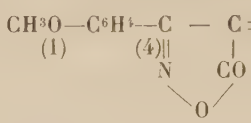
Recristallisé dans l'acide acétique, en paillettes jaune clair fondant à 170°.

Analyse. — I. 0gr,3002 de substance ont dégagé 14cc,3 de N mesuré à 16°5 sous $H_{18} = 751$‰,6.

II. 0gr,2019 de substance ont donné 0gr,0853 de H^2O et 0gr,5392 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{13}O^2N^1$
C %	72,83	73,12
H %	4,72	4,66
N %	5,481	5,000

Cinnanylidène paraméthoxyphénylisoyazolone.



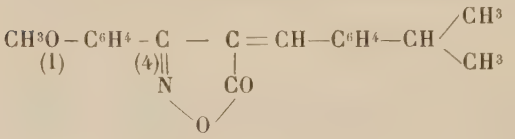
Recristallisé dans l'alcool, cristaux rouges fondant à 163°.

Analyse. — I. 0gr,2264 de substance ont dégagé 9cc,8 de N mesuré à 16° sous $H_{19} = 741$mm,2.

II. 0gr,1625 de substance ont donné 0gr,0790 de H^2O et 0gr,4461 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{15}O^3N^1$
C %	75,00	74,76
H %	5,440	4,918
N %	4,87	4,59

Isopropylbenzylidène paraméthoxyphénylisoxazolone.



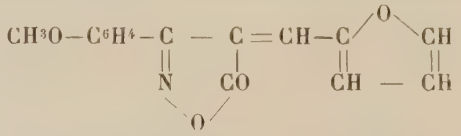
Recristallisé dans l'alcool, cristaux jaunes or fondant à 126°.

Analyse. — I. 0gr,3069 de substance ont dégagé 12cc,6 de N mesuré à 15° sous $H_{15} = 719$mm.6.

II. 0gr,2173 de substance ont donné 0gr,1151 de H^2O et 0gr,5939 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{19}O^3N$
C %	74,54	74,76
H %	5,928	5,939
N %	4,51	4,36

Furfurylidène de paraméthoxyphénylisoxazolone.



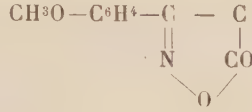
Recristallisé dans l'alcool, fondant à 141-142°.

Analyse. — I. 0gr,2910 de substance ont dégagé 14cc,8 de N mesuré à 16° sous $H_{18} = 719$mm,5.

II. 0gr,2119 de substance ont donné 0gr,0794 de H^2O et 0gr,5172 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{11}O^4N^1$
C %	66,56	66,91
H %	4,193	4,09
N %	5,56	5,20

Anisylidène paraméthoxyphénylisoxazolone.



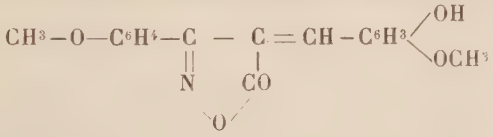
Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 165°.

Analyse. — I. 0gr,3356 de substance ont dégagé 14cc de N mesuré à 15° sous $H_{15} = 727$mm,6.

II. 0gr,2244 de substance ont donné 0gr,0984 de H^2O et 0gr,5736 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{15}O^4N^1$
C %	69,70	69,90
H %	4,91	4.854
N %	4,639	4,531

Vanillylidène paraméthoxyphénylisoxazolone.



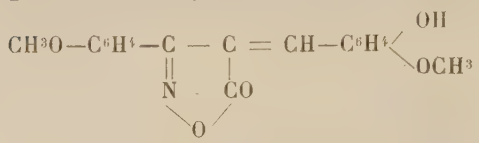
Recristallisé dans l'alcool, cristaux jaunes rouges, fondant à 199°.

Analyse. — I. 0gr,4816 de substance ont dégagé 18cc,8 de N mesuré 15° sous $H_{15} = 727$mm,6.

II. 0gr,2017 de substance ont donné 0gr,0885 de H^2O et 0gr,4914 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{15}O^5N^1$
C %	66,45	66,46
H %	4,910	4,61
N %	4,34	4,30

1-oxy-2 méthoxybenzilidène para méthoxyphénylisoxazolone



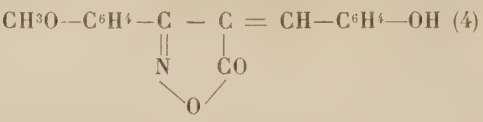
Recristallisé dans l'acide acétique, cristaux jaunes fondant à 208°.

Analyse. — I. $0^{gr},2667$ de substance ont dégagé $10^{cc},8$ de N mesuré à t° 13 sous $H_{15} = 718^{m}/_{m},5$.

II. $0^{gr},2149$ de substance ont donné $0^{gr},0956$ de H^2O et $0^{gr},5188$ de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{15}O^5N^1$
C %	66,24	66,46
H %	4,966	4,61
N %	4,50	4,30

Para oxybenzylidène para méthoxyphénylisoxazolone



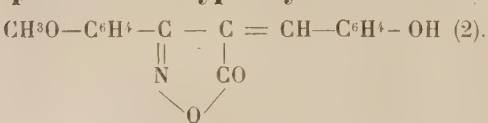
Recristallisé dans l'alcool, fondant à 204°.

Analyses. — I. $0^{gr},3716$ de substance ont dégagé $15^{cc},9$ de N mesuré à t° 15 sous $H_{15} = 727^{m}/_{m},6$.

II. $0^{gr},2168$ de substance ont donné $0^{gr},0891$ de H^2O et $0^{gr},5497$ de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{13}O^4N$
C %	69,15	69,16
H %	4,599	4,407
N %	4,75	4,74

Ortho oxybenzylidène para méthoxyphénylisoxazolone



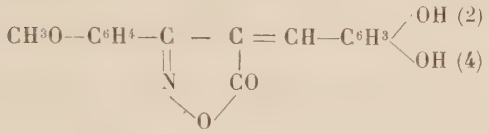
Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 195°.

Analyses. — I. 0gr,2094 de substance ont dégagé 9cc,2 de N mesuré à t° 16 sous $H_{19} = 439^{m}/_{m}$,3.

II. 0gr,2422 de substance ont donné 0gr,1023 de H^2O et 0gr,6130 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{13}O^4N$
C %	69,08	69,16
H %	4,730	4,407
N %	4,937	4,74

Dioxy 2. 4. benzylidène paraméthoxyphénylisoxazolone.



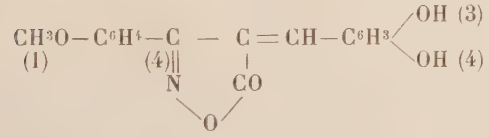
Recristallisé dans l'acide acétique, fondant à 209°.

Analyse. — I. 0gr,3827 de substance ont dégagé 16cc,2 de N mesuré à 16° sous $H_{15} = 719^{m}/_{m}$.

II. 0gr,2128 de substance ont donné 0gr,0820 de H^2O et 0gr,5095 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{17}H^{13}O^5N^1$
C %	65,30	65,59
H %	4,354	4,180
N %	4,63	4,50

Dioxy 3. 4. benzylidène paraméthoxyphénylisoxazolone.



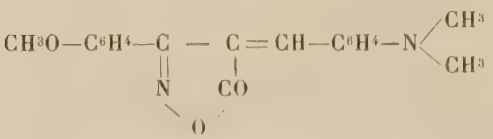
Recristallisé dans l'alcool fondant à 193°.

Analyse. — I. 0gr,2335 de substance ont dégagé 9cc,4 de N mesuré à 16° sous $H_{19} = 741^{m}/_{m}$,2.

II. 0gr,2201 de substance ont donné 0gr,0881 de H^2O et 0gr,5260 de CO^2.

	Trouvé		Calculé pour $C^{17}H^{13}O^2N^1$
C %	65.21	C %	65,59
H %	4,42	H %	4,180
N %	4,53	N %	4,50

Diméthyl para aminobenzylidène paraméthoxyphénylisoxazolone.



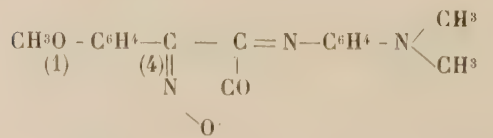
Recristallisé dans l'acide acétique, cristaux rouges fondant à 192°.

Analyse. — I. 0gr,2117 de substance ont dégagé 16cc,6 de N mesuré à 14° sous $H_{17} = 739^{m}/_{m},7$.

II. 0gr,1130 de substance ont donné 0gr,1130 de H^2O et 0gr,5776 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{18}O^3N^2$
C %	70,77	70.81
H %	5,68	5,590
N %	8,89	8,69

Diméthylaminophénylamine de la paraméthoxyphénylisoxazolone.



Recristallisé dans l'acide acétique, cristaux violets fondant à 174°.

Analyse. — 0gr,2140 de substance ont dégagé 25cc,6 de N mesuré à 13° sous $H_{15} = 718^{m}/_{m},5$.

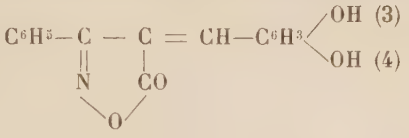
	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{17}O^3N^3$
N %	13,25	N % 13,02

COMPARAISON DES DÉRIVÉS OBTENUS AVEC L'ALDÉHYDE PROTOCATECHNIQUE

Les produits de condensations de l'aldéhyde protocatechnique avec les méthoxyphénylisoxazolones sont des matières colorantes qui teignent sur mordants métalliques. Enfin, pour comparer entre eux ces différents composés, nous avons encore préparé le produit similaire à partir de la phénylisoxazolone.

Celui s'obtient, comme les précédents, par condensation de l'aldéhyde avec la phénylisoxazolone.

Dioxy 3. 4. benzylidène phénylisoxazolone



Recristallisé dans l'alcool, cristaux rougeâtres fondant à 204°.

Analyses. — I. 0gr,2098 de substance ont dégagé 9cc de N mesure à t° 11 sous H_{19} = 737mm,2.

II. 0gr,1857 de substance ont donné 0gr,0660 de H^2O et 0gr,4629 de CO^2.

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{11}O^4N$
C %	67,99	68,32
H %	3,977	3,914
N %	4,919	4,982

Ces quatre produits ont servi à teindre des bandes d'Alsace (mordancés aux fer, chrome et aluminium) ; 0 gr. 1 de colorant est dissous dans quelques gouttes de carbonate de soude, la solution rouge est étendue dans 300 cc. avec H^2O et le tissu mordancé est teint à la température de 50-60° pendant une demi-heure. Les dérivés ortho et méta méthoxylés teignent plus faiblement que le dérivé para-méthoxylé, les nuances

obtenues par ce dernier sont identiques avec celles fournies par le colorant non méthoxylé.

Les nuances sont les suivantes :

Fe.....	Brun.
AL.....	Rouge orange.
Cr.....	Rouge-brun.
Fe (faible).....	Brun clair.
Cr-AL.....	Rose.

CHAPITRE II.

CONDENSATION DES MÉTHOXYPHÉNYLISOXAZOLONES AVEC LE CHLORURE DE BROMISATINE

Dans les réactions précédentes les méthoxylphénylisoxazolones se comportent comme des dérivés méthyléniques, dans ces molécules, le groupement CH^2 ne se trouve pas lié à une fonction CO cétonique mais bien à un CO faisant partie d'une chaîne lactonique; MM. A. Wahl et Bagard (1) ont montré que dans l'oxindole où la fonction CH^2 est

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2\\ \\ NH\end{cases}CO$$

voisine d'un CO cétonique, le groupement méthylénique acquiert également des propriétés négatives. Depuis les belles recherches de M. Frindlænder et ses élèves (2), on sait que de tels composés méthyléniques peuvent se condenser avec le chlorure d'isatine pour donner des matières colorantes renfermant le groupement caractéristique de l'indigo.

$$\begin{matrix}&&C&=&C\\ &\diagup&&&\\ CO&&&&CO\end{matrix}$$

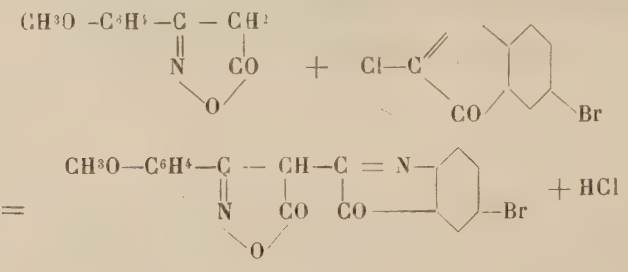
M. Frindlænder a donné à ces colorants le nom d'indigoïdes. M. A. Wahl a déjà appliqué ces réactions à la condensa-

(1) A. Wahl et Bagard. *Bull. Soc. chim.* (4), t. 5, p. 1033 (1909).

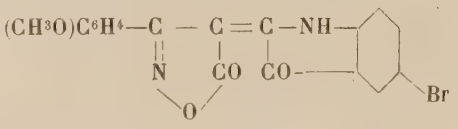
(2) Frindlænder. *Mon. f. chem.*, t. 29, p. 359 (1908). — Frindlænder, Bezdzick et Koennige. *D. ch. G.*, t. 41, p. 227 (1908). — Frindlænder. *D. ch. G.*, t. 41, p. 772 (1908) — Frindlænder et Schuloff. *Mon. f. ch.*, t. 29, p. 387 (1908). Bezdzick et Frindlænder, *Mon. f. ch.*, t. 30, p. 871 (1909). — Felix et Frindlænder. *Mon. f. ch.*, t. 31, p. 55 (1910).

tion de la phénylisoxazolone et de ses dérivés méthoxylés avec le chlorure d'isatine (1).

Nous avons fait réagir de même les méthoxyphénylisoxazolones sur le chlorure de métabromisatine d'après



qui s'isomérise en indigoïde.



Mode opératoire. — On transforme 2 gr. 26 (1/100e de mol.) de métabromisatine en chlorure en les chauffant avec 2 gr. 2 de PCl^5 et 5-10 cc. de benzène anhydre. Quand la réaction est terminée, on dilue avec de la benzène et on ajoute une solution de 1 g. 9 (1/100e de mol.) de méthoxyphénylisoxazolone dans la benzène. La couleur brune du chlorure de bromisatine fait place peu à peu à une coloration rouge violacé qui devient de plus en plus intense par le chauffage au bain-marie. Au bout de peu de temps, le produit de la réaction se dépose en cristaux bruns à reflets cuivrés. On laisse refroidir, on essore, puis lave à l'alcool et à l'éther, et purifie par cristallisation dans l'acide acétique bouillant. On obtient ainsi de beaux cristaux mordorés; le rendement est quantitatif.

Nous emploierons pour ces composés la nomenclature proposé par M. Frindlænder :

(1) A. Wahl. *Ann. chim. phys.* (8), t. 17, p. 369 (1909).

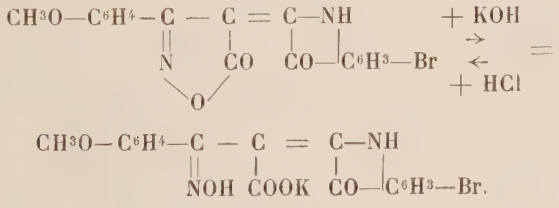
Orthométhoxy 3-phényl-4 isoxazol-2 indol 5 bromindigo.

Nous avons préparé métaméthoxy 3 phényl 4 isoxazol 2 indol 5 bromindigo et para méthoxy 3 phényl 4 isoxazol 2 indol 5 bromindigo par le même procédé.

Analyses. — Ortho, substance 0,1844 AgBr 0,0871.
Méta, substance 0,2043 » 0,0984.
Para, substance 0,2153 » 0,1016.

	Trouvé		Calculé pour $C^{18}H^{11}O^4BrN^2$
Br %	20,10	Br %	20,03
	20,49		
	20,08		

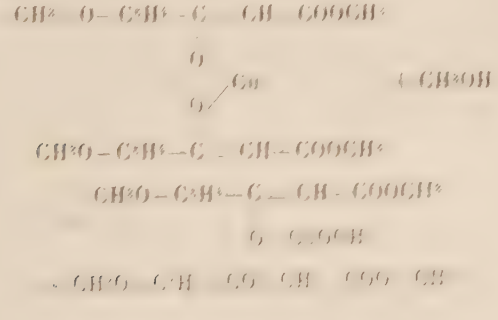
Propriétés. — Les produits ainsi obtenus se dissolvent dans chloroforme et acétone avec coloration rouge violacé, ils sont insolubles dans l'eau et dans les acides à froid ; les alcalis les dissolvent lentement à froid, plus rapidement à chaud en donnant des solutions incolores d'où le corps primitif est régénéré par l'addition d'un acide. Il est vraisemblable qu'en liqueur alcaline la chaîne de l'isoxazolone s'ouvre pour donner le sel alcalin d'un acide carboxylé qui, n'étant pas susceptible d'exister à l'état libre se déshydrate pour donner le corps coloré primitif,



RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

1. Les éthers méthoxybenzoylacétiques peuvent s'obtenir aisément en condensant, d'après la méthode de Claisen, les méthoxybenzoates et l'acétate de méthyle sous l'influence du sodium. Tandis que les éthers éthyliques ne sont pas distillables, les éthers méthyliques supportent bien la distillation dans le vide, ce qui a permis de les obtenir dans un très grand état de pureté. L'anisoylacétate de méthyle a même été isolé à l'état cristallisé. Dans les résidus de leur préparation on a isolé les trois acides méthoxybenzoyldéhydracétiques.

2. Les trois éthers β-cétoniques fournissent des sels de cuivre normaux colorés en vert. Le sel de cuivre de l'orthométhoxybenzoylacétate de méthyle subit une curieuse transformation quand on le fait bouillir avec de l'alcool méthylique. Ce sel *vert* se convertit en un sel *bleu*, dont la composition répond à celle d'un sel *basique* formé d'après :



Les sels de cuivre des isomères meta et para ne nous ont pas fourni cette réaction.

3. Les trois éthers méthoxybenzoylacétiques ont été caractérisés par un grand nombre de dérivés qu'ils fournissent par leur fonction méthylénique et par leur fonction cétonique.

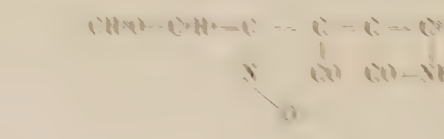
4. Les méthoxyphénylisoxazolones se condensent avec les aldéhydes aromatiques pour donner des combinaisons qui sont toutes colorées et qui répondent à la formule générale :

X désignant soit de l'hydrogène ou un radical monovalent.

Dans ces réactions, la phénylisoxazolone réagit sous sa forme méthylénique. Cette molécule est chromogène, l'introduction de groupements auxochromes tels que OH, NR^2, conduit à des matières colorantes.

Les composés renfermant deux fonctions OH en ortho teignent sur mordants métalliques. La position du groupe méthoxyle dans le noyau phénylique de l'isoxazolone n'exerce pas d'influence sur la coloration des produits de condensation avec les aldéhydes.

5. Les trois méthoxyphénylisoxazolones réagissent également sous leur forme méthylénique, se condensent avec la plus grande facilité avec le chlorure de métabromisatine pour donner des corps doués d'une coloration intense, qui possèdent le groupement monigaz qu'on trouve dans l'indigo et l'indirubine et qui, pour cette raison, rentrent dans la famille des indigoïdes.



se dissolvent dans les alcalis en donnant des solutions incolores d'où les acides reprécipitent le corps coloré

Vu et approuvé :

Nancy, le 19 avril 1910,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 21 avril 1910,

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Etude des Propriétés du Vanadium du Tungstène et du Molybdène

Vu et approuvé :

Nancy, le 19 avril 1910.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 21 avril 1910

Le Recteur de l'Académie de Nancy

Ch. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

NANCY — IMPRIMERIE P. PIERRON, 1, RUE DU FOUR